

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026884

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C23C 26/00
C08J 7/00
C23C 14/00
G02F 1/01
G02F 1/19
G02F 1/355
G11B 7/26

(21)Application number : 11-201113

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR &
CHEM MFG CO LTD
AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
HIRAGA TAKASHI
MORIYA TETSUO
VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 15.07.1999

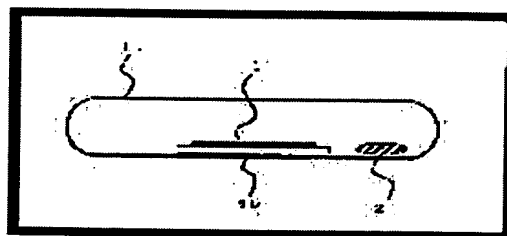
(72)Inventor : TANAKA NORIO
YANAGIMOTO HIROMITSU
HIRAGA TAKASHI
MORIYA TETSUO
CHIN KEIEI
TOMINAGA JUNJI
ATODA NOBUFUMI
UENO ICHIRO
TSUJITA KOJI

(54) METHOD FOR MODIFYING SURFACE LAYER AND FUNCTIONAL THIN FILM
PRODUCED BY THE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To modify the surface layer compsn. of the object to be coated by a sublimable substance to be interacted with it and to obtain a functional thin film having uniform film thickness and compsn.

SOLUTION: As to the method for modifying a surface layer, the surface layer compsn. 1 of the object to be coated and a sublimable substance 2 to be interacted



with it are placed in a closed space, moreover, the state of the inside of the space is made into the one of saturated subliming pressure of the sublimable substance 2, the vapor of the sublimable substance 2 is adhered to the surface layer compsn. 1 on the surface of the object to be coated, the adhered sublimable substance 2 is moreover infiltrated and dispersed from the surface of the surface layer compsn. 1 to the inside of the surface layer and is interacted with the surface layer compsn. 1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3435691

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process placed into the space which had the covering object which has a surface layer constituent on the front face, said surface layer constituent, and the sublimability matter which causes an interaction closed, The process which changes the inside of said space into the saturation sublimation pressure condition of said sublimability matter, and the steam of said sublimability matter are made to adhere to the surface layer constituent front face of said covering object.

Furthermore, the process which is made to permeate and distribute said adhering sublimability matter inside a surface layer from said surface layer constituent front face, and carries out an interaction to said surface layer constituent, The surface layer reforming approach characterized by being the surface layer reforming approach of ****(ing) and at least one side of said surface layer constituent and said sublimability matter being an organic compound.

[Claim 2] The surface layer reforming approach characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming hydrogen bond as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[Claim 3] The surface layer reforming approach characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a molecular compound as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[Claim 4] The surface layer reforming approach characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a charge transfer mold complex as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[Claim 5] The surface layer reforming approach characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a chemical bond by the addition reaction as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[Claim 6] It places into the space which had the covering object which has a surface layer constituent on the front face, said surface constituent, and the sublimability matter which causes an interaction closed. Consider as the saturation sublimation pressure condition of said sublimability matter in said space, and said sublimability matter steam is made to adhere to the surface constituent front face of said covering object. Furthermore, the functional thin film characterized by being manufactured by the approach of making permeate and distribute said adhering sublimability matter inside a surface layer from said surface layer constituent front face, and carrying out an interaction to said surface layer constituent.

[Claim 7] The functional thin film characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming hydrogen bond as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[Claim 8] The functional thin film characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a molecular compound as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[Claim 9] The functional thin film characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a charge transfer mold complex as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[Claim 10] The functional thin film characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a chemical bond by the addition reaction as said interaction in a

functional thin film according to claim 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the functional thin film manufactured by the surface layer reforming approach and its approach. Furthermore, it is further related with the functional thin film manufactured by that surface treatment approach about the detailed surface layer reforming approach of the quality of organic and/or minerals with this invention useful on opto-electronics and electronics techniques, such as the wavelength selection transparency film, reflective film, optical nonlinear effect film, photo-electric-conversion equipment, a photochromic component, and an optical recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] The former, a color filter, an electrophotography photo conductor, a photosensor, a solar battery, An electroluminescent element, an optical recording medium, a nonlinear optical element, an electro-optics component, A photochromic thin film, an electrochromic element, a gas sensor, and the functional material used for functional devices, such as an ion sensor, -- that is Coloring matter, charge generating material, charge transportation material, an electroluminescence ingredient, photosensitive dye, As the manufacture approach of the functional thin film which consists of a non-linear optical material, an opto electronics material, a photochromic ingredient, electrochromic materials, a gas sensing ingredient, an ion sensing ingredient, etc., the following approaches are used, for example.

[0003] Lang Mia Blodgett's technique which moves the monomolecular film made to form on the electrochemical technique, such as print processes, such as coating methods, such as the applying method, the blade coat method, the roll coat method, a spin coat method, a dipping method, and a spray method, the Taira version, letterpress, an intaglio, a mimeograph, a screen, and an imprint, an electrodeposition process, and an electrolytic polymerization method, and water as a wet method using a solution or dispersion liquid is mentioned.

[0004] As an approach of using the polymerization thru/or polycondensation reaction of a liquid monomer, the casting method, the reaction injection molding method, etc. are mentioned.

[0005] Moreover, a sublimation replica method, vacuum deposition, vacuum evaporation technique, the ion beam method, the sputtering method, a plasma polymerization method, a photopolymerization method, etc. are mentioned as an approach using a gas molecule or a gas-like monomer.

[0006] The atom which evaporated from the gas molecule or the source of vacuum evaporation is partially ionized with glow discharge or the high frequency plasma under 1 thru/or reduced pressure of 27Pa, and the ion plating method is mentioned as an approach which the substrate to which the negative bias electrical potential difference was applied is made to vapor-deposit.

[0007] Moreover, the electrostatic-spraying method of construction using hot pressing, an injection-molding method, the extending method, and melting nature fine particles as an approach of using melting or softening by heating etc. is mentioned.

[0008] moreover, as an approach of using the electrolytic oxidation of a ferrocene residue content surfactant The dispersion liquid which distributed hydrophobic high-performance material as a particle underwater are electrolyzed using the surfactant which has ferrocene residue. By oxidizing this ferrocene residue in an anode front face, make the function as a surfactant lose and it sets near

the anode front face. [T. to which the method of destroying the distributed condition of the aforementioned particle, consequently making this particle adhere to a cathode front face is mentioned Saji, KHoshino, Y.Ishii, M.Goto, Journal of the American Chemical Society, 113 volumes, 450page(1991)].

[0009] moreover, as an approach of using the electrolytic reduction of an azo compound residue content surfactant The dispersion liquid which distributed hydrophobic high-performance material as a particle underwater are electrolyzed using the surfactant which has azo compound residue. The method of making the function as a surfactant lose, and destroying the distributed condition of the aforementioned particle [near the cathode front face], consequently making this particle adhere to a cathode front face is mentioned by returning this azo compound residue in a cathode front face [JP,7-62594,A].

[0010] Moreover, the approach of a publication is mentioned to JP,6-306181,A and JP,7-252671,A as an approach of spraying a solution or dispersion liquid on the substrate put on the bottom of a vacuum.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While these conventional thin-film-fabrication approaches have various advantages, when applying to manufacture of the aforementioned functional thin film, they have the following limits and technical problems.

[0012] In the manufacture approach of the thin film by the conventional wet method, the coating liquid with which the particle of high-performance material was distributed as the dissolution or a particle into the organic solvent solution of binder resin, a coating, or ink is used widely. Since binder resin lives in the thin film obtained together with the particle of a functional material, one of the technical problems in the case of using binder resin has the problem that the amount of the functional material in the unit volume of this thin film, i.e., concentration, decreases in it. Then, it is an important technical problem to reduce the amount of the binder resin used in this thin film, and to raise the concentration of a functional material, in order to raise the property of a color filter, an electrophotography photo conductor, a photosensor, a solar battery, an electroluminescent element, an optical recording medium, a nonlinear optical element, an electro-optics component, a photochromic thin film, an electrochromic element, a gas sensor, an ion sensor, etc.

[0013] There is a problem of selection of this resin as one technical problem that I will accept it when using binder resin in the above-mentioned wet method. The effect affect the property of electric conduction or heat conduction has very large binder resin by which it is placed between the clearances between the particles of a functional material. It is required that the binder resin used in the above-mentioned wet method thin-film-fabrication approach should be satisfied with coincidence of many properties of thin films, such as a mechanical strength of not only many properties concerning thin film fabrication, such as crystal growth control of the dispersibility of a high-performance material particle and distributed stability, and this particle and the flowability of dispersion liquid, but a thin film, stability, an optical property, and electrical characteristics. Therefore, the selection is not easy and, in many cases, has the problem that the binder resin with which are completely satisfied of all properties cannot necessarily be chosen.

[0014] Furthermore, there is a problem of selection of this solvent as one of the technical problems in the case of using a solvent in the above-mentioned wet method. That is, it is not desirable to use a solvent with which the particle of a functional material causes a chemical reaction, or crystal growth of a particle is promoted. When high-performance material consists of a delicate constituent like a molecular compound or an electrolysis migration mold complex, the class of usable solvent is limited extremely or cannot find out a suitable solvent.

[0015] Moreover, as a technical problem of the approach of using a liquid monomer, since a liquid monomer has the high reactivity that itself causes a polymerization reaction, it has the problem of needing the equipment the case where an organic solvent is used, and for more advanced disaster prevention, insurance, and environmental preservation than an EQC. Moreover, it is not desirable to use a liquid monomer by which the particle of a functional material causes a chemical reaction, or the crystal growth of a particle is promoted.

[0016] Moreover, as a technical problem of the approach of using melting or softening by heating, there is [1st] a problem of thermal stability and the unstable matter has thermally a serious limit of

being inapplicable. It is very difficult for there to be [2nd] a problem of the thickness of a thin film and to manufacture the thin film of less than 1-micrometer thickness by approaches, such as hot pressing, an injection-molding method, the extending method, and a electrostatic-spraying method of construction using melting nature fine particles.

[0017] Moreover, the functional matter needs to be hydrophobicity and, for this reason, the approach of using the electrolytic oxidation of a ferrocene residue content surfactant or the electrolytic reduction of an azo compound residue content surfactant has constraint of being inapplicable to the functional matter of a hydrophilic property.

[0018] Furthermore, about the functional matter of sublimability, dissolution-izing or when making it distribute and manufacturing a thin film, the following problems are in a resin thin film.

[0019] (i) In the thin-film-fabrication process of the constituent which consists of functional matter of sublimability, the functional matter of sublimability may sublime against mind. For this reason, the control for equalizing the control and the presentation for carrying out a presentation to regularity is not easy.

[0020] (ii) It is very difficult to make only the functional matter of sublimability remain and to remove other volatile impurities. Therefore, it is not easy to create the organic thin film which does not contain volatile impurities other than the functional matter of sublimability.

[0021] (iii) The approach of thin-film-izing the constituent which consists of the functional matter and resin of sublimability needs to prevent the functional matter of sublimability sublimating in a thin-film-fabrication process. For this reason, after manufacturing a thin film by the resin independent beforehand, compared with the approach of making the sublimability functionality matter containing, it is inferior in respect of productivity in many cases.

[0022] (iv) After manufacturing a thin film by the resin independent beforehand, the following can be used as an approach of making the sublimability functionality matter containing. To the front face of a resin independent thin film, namely, the approach of one of the above for example, the applying method, the blade coat method, the roll coat method, and a spin coat method -- Coating methods, such as a dipping method and a spray method, the Taira version, letterpress, an intaglio, a mimeograph, The electrochemical technique, such as print processes, such as a screen and an imprint, an electrodeposition process, an electrolytic polymerization method, and a micell electrolytic decomposition process, Using Lang Mia Blodgett's technique, a sublimation replica method, vacuum deposition, a vacuum deposition method, etc., the thin film of the sublimability functionality matter can be made to be able to form, and the approach of making the sublimability functionality matter permeating into a resin thin film can be used after that. However, it is not easy to control so that control of the sublimability functionality matter concentration in a thin film and its concentration become homogeneity.

[0023] (v) When using especially a coating method, there is a possibility that the smooth nature on the front face of a thin film etc. may be spoiled by the dissolution and swelling by the coating solvent. Then, if it is going to avoid the dissolution of a resin thin film and swelling, a suitable coating solvent may not be found but application of a coating method may become difficult.

[0024] (vi) It is possible to attain the purpose, if the sublimability functionality matter "can be driven in" in into the thin film beforehand manufactured by the resin independent by the describing [above] ion plating method, the ion beam method, or the sputtering method. However, for the usual functional matter, since the manufacture conditions by the describing [above] ion plating method, the ion beam method, or the sputtering method are very severe manufacture conditions, the applicable sublimability functionality matter will be limited.

[0025] (vii) Temperature of the source of vacuum evaporatio is made higher than the temperature of the substrate formed membranes, and the functional matter steam which came flying from the source of vacuum evaporatio is made to deposit on a low-temperature formed membranes substrate front face more in the usual vacuum deposition. In the membrane formation approach under such a non-equilibrium condition, thickness control is chiefly performed by the mechanical means. That is, a mask or a slit is installed in the space from the source of vacuum evaporatio to the substrate formed membranes, and the concentration of a functional matter steam is controlled spatially, and it performs rotating the substrate formed membranes etc., and equalization of the thickness of the vacuum evaporatio film is attained. However, when the vapor pressure of the

functional matter is high and it is easy to sublime it, it is not easy to make thickness of the vacuum evaporation film into homogeneity only by such mechanical means.

[0026] (viii) The usual sublimation replica method is used as the image printing approach. That is, it is the approach of making it deposit and permeate to the imprint layer on the front face of paper which was made to heat and sublime the sublimability coloring matter formed by the front face of a sublimation imprint ribbon or a sheet with a heating head, and was established in near (for it to consist of thermoplastics). It is theoretically equivalent to vacuum deposition, and the shade of an image is controlled by the heating area and the amount of heating in a heating head. Therefore, although it is suitable for the application which prints the image which has detailed gradation by the principle of "sketch drawing", for "forming membranes" by concentration uniform about a large area, it is unsuitable.

[0027] Then, this invention solves the above technical problems and it aims at offering an approach and a functional thin film as shown below.

[0028] Namely, the ** which does not use (a) binder resin and a solvent, or the wet method that uses a liquid monomer, In order to manufacture a functional thin film irrespective of the approach of reforming a surface layer in order to manufacture a functional thin film, the hydrophilic property of (b) high-performance material, and hydrophobicity, consist of a constituent of the approach of reforming a surface layer, and (c) functionality, and the presentation is uniform. How to reform a surface layer, in order to manufacture the functional thin film which does not contain an volatile impurity, (d) How to reform a surface layer, without spoiling the surface smooth nature on the front face of a substrate, in order to manufacture a functional thin film, (e) The ** which does not spoil this surface structure when micro processing is performed to the substrate front face, How to reform a surface layer, in order to manufacture the approach of reforming a surface layer in order to manufacture a functional thin film, and the functional thin film which consists of a delicate constituent like the (f) molecular compound or a charge transfer mold complex, (g) How to reform a surface layer, in order to manufacture thickness and/or a functional thin film with a uniform presentation without complicated mechanical control, (h) Irrespective of the size of the area of a thin film, it aims at offering the functional thin film manufactured by the approach of reforming a surface layer, and the approach of (i) above-mentioned (a) - (h) in order to manufacture the functional thin film which has uniform thickness and/or a uniform presentation.

[0029]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the surface layer reforming approach concerning invention of this application according to claim 1 has the following descriptions.

[0030] Namely, the process placed into the space which had the covering object which has a surface layer constituent on the front face, said surface layer constituent, and the sublimability matter which causes an interaction closed, The process which changes the inside of said space into the saturation sublimation pressure condition of said sublimability matter, and the steam of said sublimability matter are made to adhere to the surface layer constituent front face of said covering object. Furthermore, it is the surface layer reforming approach of having the process which is made permeated and distributing said adhering sublimability matter inside a surface layer from said surface layer constituent front face, and carries out an interaction to said surface layer constituent, and is characterized by at least one side of said surface layer constituent and said sublimability matter being an organic compound.

[0031] The surface layer reforming approach which starts invention of this application according to claim 2 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming hydrogen bond as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[0032] The surface layer reforming approach which starts invention of this application according to claim 3 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a molecular compound as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[0033] The surface layer reforming approach which starts invention of this application according to claim 4 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer

constituent and said sublimability matter forming a charge transfer mold complex as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[0034] The surface layer reforming approach which starts invention of this application according to claim 5 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a chemical bond by the addition reaction as said interaction in the surface layer reforming approach according to claim 1.

[0035] The functional thin film applied to invention of this application according to claim 6 in order to attain the above-mentioned purpose has the following descriptions.

[0036] Namely, it places into the space which had the covering object which has a surface layer constituent on the front face, said surface layer constituent, and the sublimability matter which causes an interaction closed. Make the inside of said space into the saturation sublimation pressure condition of said sublimability matter, and said sublimability matter steam is made to adhere to the surface layer constituent front face of said covering object. Furthermore, said adhering sublimability matter is permeated and distributed inside a surface layer from said surface layer constituent front face, and it is characterized by being manufactured by the approach of carrying out an interaction to said surface layer constituent.

[0037] The functional thin film applied to invention of this application according to claim 7 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming hydrogen bond as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[0038] The functional thin film applied to invention of this application according to claim 8 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a molecular compound as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[0039] The functional thin film applied to invention of this application according to claim 9 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a charge transfer mold complex as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[0040] The functional thin film applied to invention of this application according to claim 10 in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by said surface layer constituent and said sublimability matter forming a chemical bond by the addition reaction as said interaction in a functional thin film according to claim 6.

[0041]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in full detail about the gestalt of suitable operation of this invention.

[0042] [Sublimability matter] Sublimation is the process in which a solid-state changes to a direct gas, without going via the liquid which is an intermediate phase, and if it is below the temperature of the triple point, it is a universal phenomenon which happens about all solid-states. However, for example, when it heats beyond ordinary temperature, organic compounds, such as ionicity crystals, such as an azo compound of large molecular weight and poly methine coloring matter, will not be based on a pressure, but will be pyrolyzed, without showing the melting point. Then, it can be said that the triple point does not exist as a matter of fact, and is not sublimated to such matter. In order to distinguish from such matter, suppose that the matter which can be sublimated is called the "sublimability matter" below, without being accompanied by the pyrolysis.

[0043] Iodine and sublimability sulfur can be mentioned as an example of the inorganic substance sublimated at a room temperature thru/or less than 200 degrees C.

[0044] The example of a sublimability organic compound describes each case hereafter.

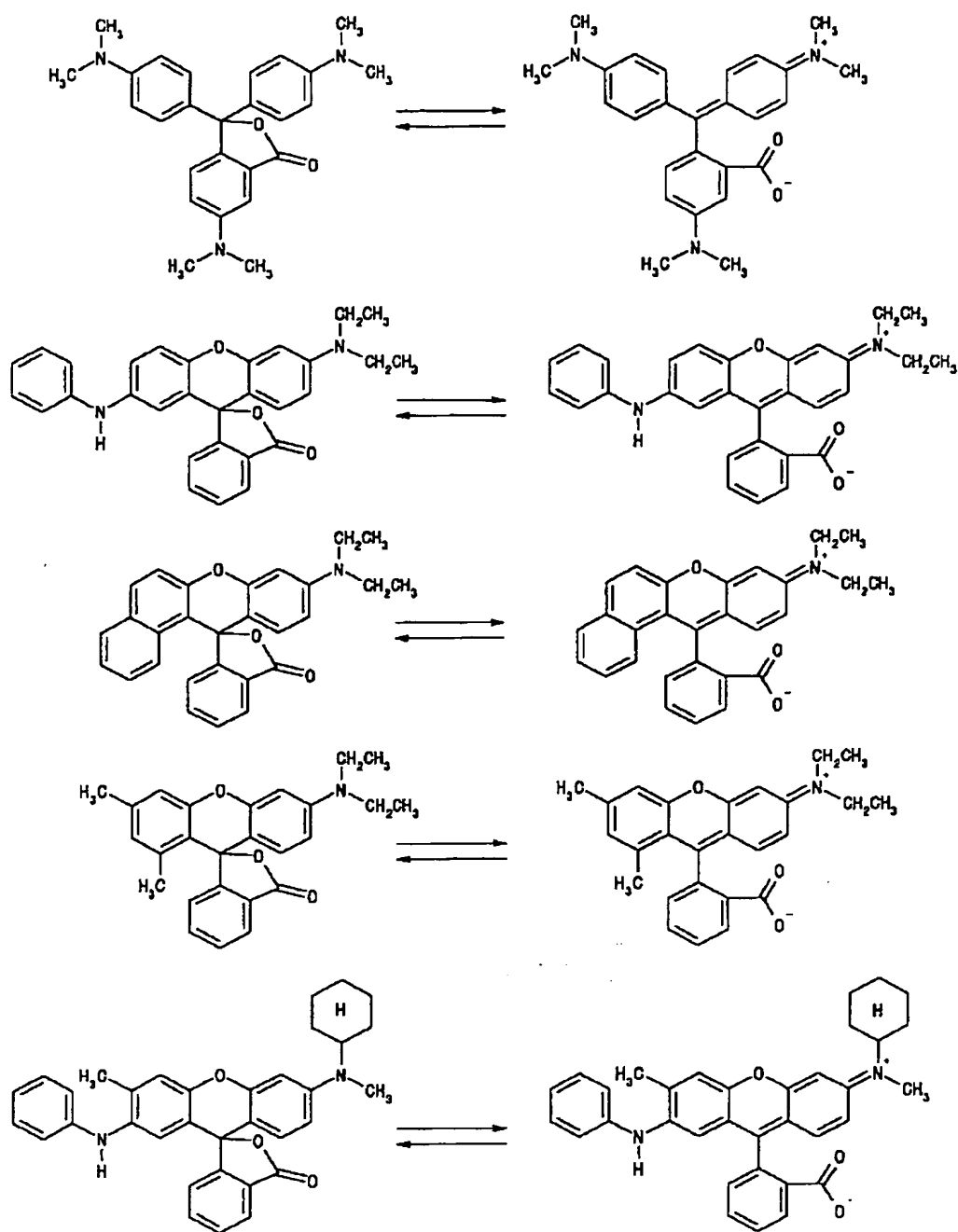
[0045] [Combination of the surface layer constituent of a covering object, and the sublimability matter] the surface layer reforming approach of this invention The covering object (40) which has the sublimability matter 2 shown in drawing 1 , and the surface layer constituent 1 which causes an interaction It puts on the saturation sublimation pressure condition of said sublimability matter 2. The steam of said sublimability matter 2 Said covering object front face, Said sublimability matter 2 which in other words was made to adhere to the surface layer constituent 1 of a covering object, and adhered is permeated and distributed inside a surface layer from said covering object front face, and

[0046] Here, at least one side is an organic compound among both, and, as for the combination of the surface layer constituent 1 of a covering object, and the sublimability matter 2 which causes an interaction, a specific combination is selected. As both example, combination which is hung up over a degree is illustrated, for example.

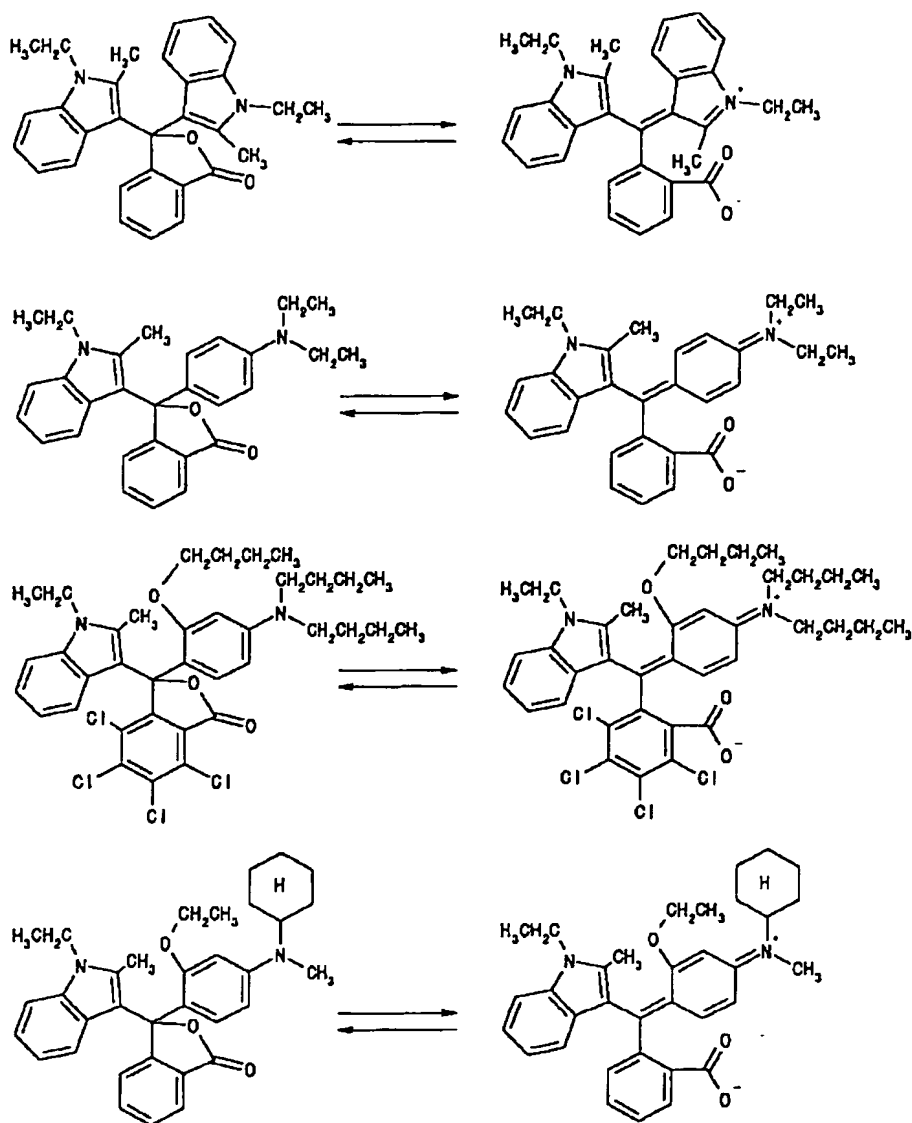
[0048] For example, leuco coloring matter, the phenol derivative as a developer, and the combination of ** can be mentioned. In the case of this combination, it is hard to sublime leuco coloring matter in many cases, and, on the other hand, easy to sublime a phenol derivative. Then, as a surface layer constituent 1 of a covering object, by approaches, such as vacuum deposition and coating, the surface layer which consists of leuco coloring matter is created, a phenol derivative can be made to be able to sublime as sublimability matter 2, it can be made to be able to act with the surface layer constituent 1, and, subsequently surface treatment can be performed.

[0050]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web/cgi_ejje



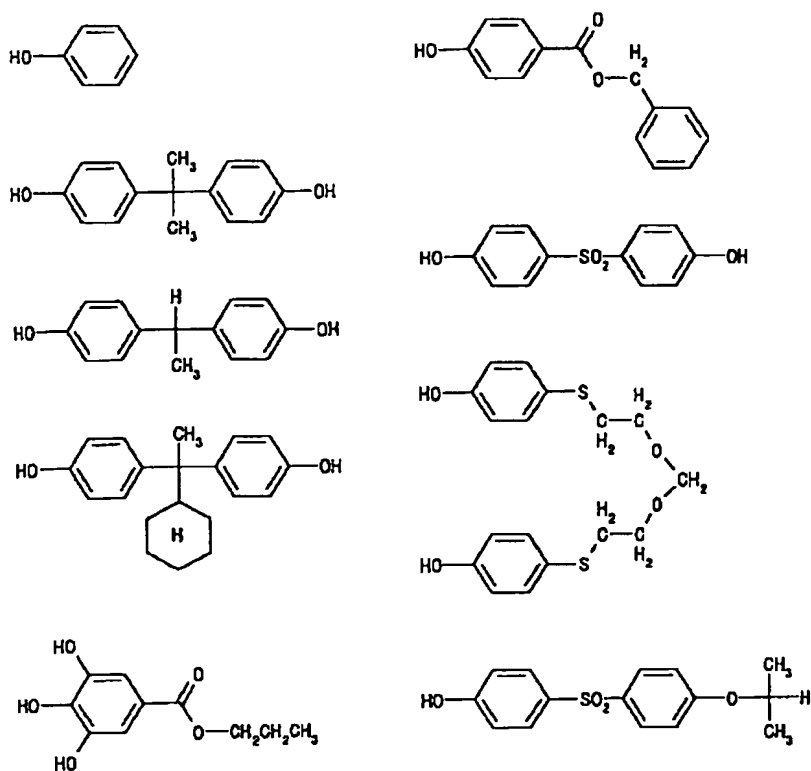
[Formula 2]



A chemical structure type shows below the example of the phenol derivative as a developer used for the sublimability matter 2.

[0051]

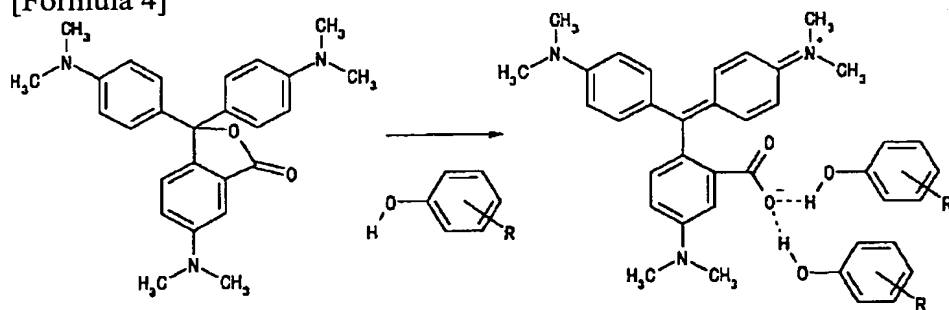
[Formula 3]



When the chromogen and the phenol derivative of these leuco coloring matter form hydrogen bond as follows, colored chromogen becomes stable and it colors. In order to depend for the stability of the coloring condition by such hydrogen bond on temperature, it is known that a thermochromic property is shown.

[0052]

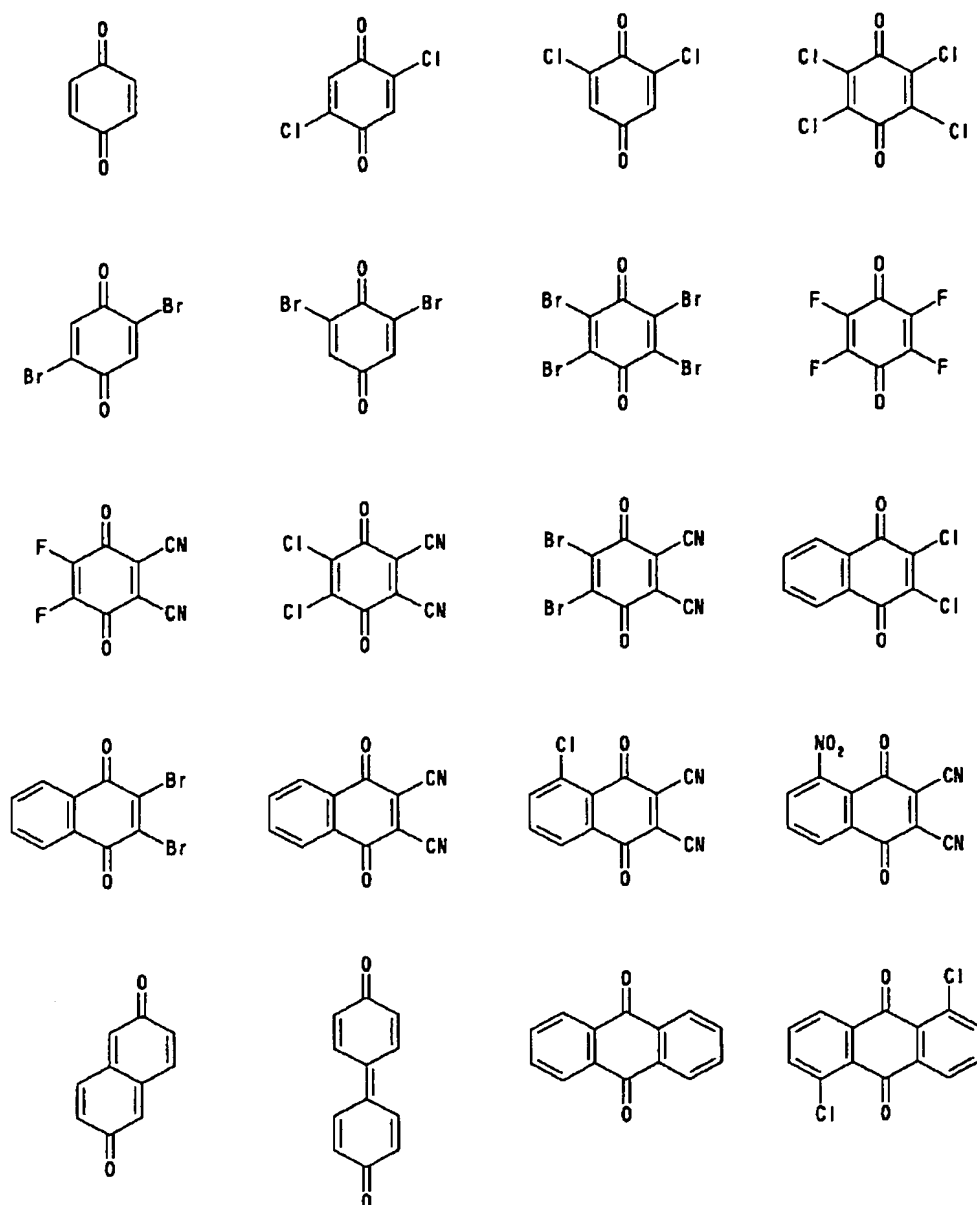
[Formula 4]



The combination of quinones and a phenol derivative can be mentioned as a combination which forms hydrogen bond. A chemical structure type shows the example of quinones below.

[0053]

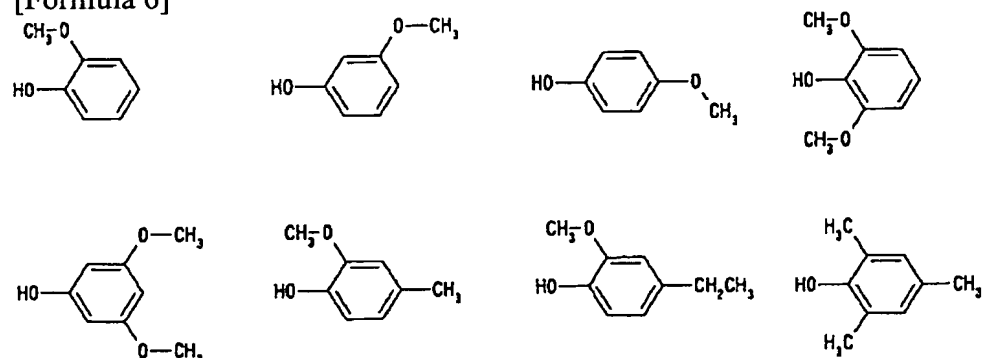
[Formula 5]



Moreover, as a phenol derivative used combining the above-mentioned quinones, although previously illustrated by the chemical structure formula, what is illustrated by the chemical structure formula can be suitably used for others and the following.

[0054]

[Formula 6]



(2) The following are mentioned as a combination which forms a molecular compound.

[0055] For example, the combination of cyclodextrin (non-sublimability) and iodine or the combination (formation of a clathrate compound) of cyclodextrin and a sublimability aromatic compound, the combination (formation of a quinhydrone) of a hydroquinone and the 1, 4-benzoquinone, etc. can be mentioned as a combination of the surface layer constituent 1 of a covering object, and the sublimability matter 2. In addition, it is known that formation of a quinhydrone is accompanied by formation and charge transfer of hydrogen bond. Furthermore, if it explains in full detail, a quinhydrone will also be called the Green hydroquinone and will mean the molecular compound made by quinone 1 molecule and hydroquinone 1 molecule.

[0056] (3) The following are mentioned as a combination which forms a charge transfer mold complex.

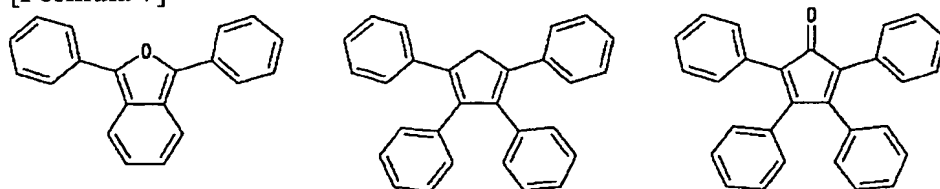
[0057] for example, as a combination of the surface layer constituent 1 of a covering object, and the sublimability matter 2 Silver, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and silver, and 11, 11, 12, and 12-tetracyano naphth - 2, 6-quinodimethan, Silver, tetracyanoethylene and borosilicate glass, and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Perylene, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and perylene, and 11, 11, 12, and 12-tetracyano naphth - 2, 6-quinodimethan, Perylene, tetracyanoethylene and N-ethyl carbazole, and 2, 3-dicyano-1,4-naphthoquinone, Pori (vinylcarbazole), and 2, 3-dicyano-5-nitro - 1, 4-naphthoquinone, A 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole and tetra-SHIANI ethylene, A 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole, and 2, 3-dicyano-5-nitro - The combination of 1, 4-naphthoquinone, an aromatic compound, iodine and the resin (non-sublimability) which has aromatic compound residue, iodine, etc. can be mentioned. It is known that many of charge transfer mold complexes will demonstrate functions, such as a photoconductivity, conductivity, and infrared absorption.

[0058] (4) The following are mentioned as a combination which forms a chemical bond by the addition reaction.

[0059] For example, an ethylene derivative, iodine, etc. are mentioned as a combination of the surface layer constituent 1 of a covering object, and the sublimability matter 2. Moreover, in the case of the combination of diene and dienophile (Diels-Alder reaction), whichever may be the surface layer constituent 1 of a covering object, or diene and dienophile may be the sublimability matter 2. As an example of the compound which reacts as diene in a Diels-Alder reaction, 1, 3-diphenyl iso benzofuran, 1, 2 and 3, the 4-tetra-phenyl -1, 3-cyclopentadiene, 1, 2 and 3, the 4-tetra-phenyl -1, 3-cyclo PENTAJI enone, etc. can be mentioned, and these compounds are the solid-states of sublimability, for example. The chemical structure type of these compounds is shown below.

[0060]

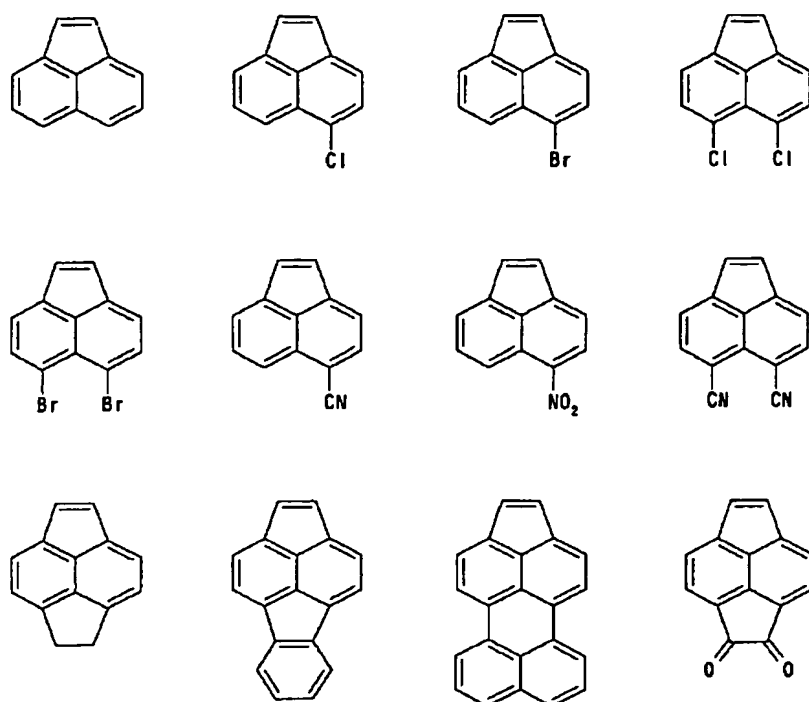
[Formula 7]



As an example of the compound which reacts as dienophile in a Diels-Alder reaction, an acenaphthylene and its derivative can be mentioned, for example, and these compounds are also the solid-states of sublimability. The example of solid dienophile is illustrated as a chemical structure type below.

[0061]

[Formula 8]



[Functional thin film] for example, as a combination of the surface layer constituent 1 of a covering object, and the sublimability matter 2 By carrying out the interaction of leuco coloring matter and the phenol derivative, the thermochromic film By carrying out the interaction of a 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole and the tetra-SHIANI ethylene, moreover, the photoconductivity film By carrying out the interaction of thiophene oligomer and the 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, the conductive film Furthermore, a 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole, and 2, 3-dicyano-5-nitro -The infrared absorption film can be created by carrying out the interaction of the 1 and 4-naphthoquinone, respectively.

[0062] Moreover, bioactive and pharmacological activity can also be given to the film. For example, what was made to carry out the interaction of the resin (non-sublimability) and iodine which have aromatic compound residue, was made to form a charge transfer mold complex, and reformed the surface layer demonstrates antibacterial.

[0063] The [surface treatment approach] As shown in drawing 1 , the sublimability matter 2 and the thing which formed the surface layer constituent 1 in the 1st page of a glass substrate 40 are put in the glass tube 10 which stopped the end. Subsequently, as shown in drawing 2 (A), the other end of a glass tube 10 is connected to evacuation equipment 50, and the pressure in tubing is decompressed under a room temperature. Then, as shown in drawing 2 (A) and (B), the melting sealed tube of the part near the end connection of a glass tube 10 is carried out by the burner 60 for the glass tube sealed tubes, and the sublimability matter 2 and the surface layer constituent 1 are sealed in the glass sealed tube 11 which stopped both ends.

[0064] Next, as shown in drawing 3 , the glass sealed tube 11 is installed in a thermostat 70, and it heats over the glass sealed tube 11 whole. Then, while the inside of the glass sealed tube 11 will be in the saturation sublimation pressure condition of the sublimability matter 2 with heating, the thin film generated when the surface layer constituent 1 and the sublimability matter 2 on a glass substrate 40 interacted is obtained.

[0065] In addition, when what was chosen as sublimability matter 2 is the matter which is easy to sublime, this sublimability matter 2 and the surface layer constituent 1 may be sealed in the glass sealed tube in the state of atmospheric pressure, it may be made saturation sublimation pressure, the interaction of both may be carried out, and a thin film may be made to generate.

[0066] In addition, the example of the surface treatment approach of this invention is explained in full detail in the example.

[0067]

[Example] Hereafter, an example is shown and the approach of this invention is explained in more

detail.

[0068] [Example 1] Glass tube 10 (the outer diameter of 15mm) which stopped the end as shown in drawing 1 It is 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (it is hereafter written as TCNQ.) as sublimability matter 2 in the bore of 12mm, and die length of 200mm. What formed the silver thin film (100nm in thickness) with vacuum deposition was put in as a surface layer constituent 1 at 5mg of crystals, and the 1st page of a glass substrate 40 (0.15mm in 18mmx6mmx thickness). Subsequently, it exhausted until it connected the other end of a glass tube 10 to evacuation equipment 50 and the pressure in tubing was set to 10 - 5 or less Pa under the room temperature, as shown in drawing 2 (A). Then, as shown in drawing 2 (A) and (B), the melting sealed tube of the part near the end connection of said glass tube 10 was carried out by the burner 60 for the glass tube sealed tubes, and said organic compound and said silver thin film were sealed in the glass sealed tube 11 which stopped both ends.

[0069] Next, as shown in drawing 3 , said glass sealed tube 11 was installed in the thermostat 70, and it heated at 150 degrees C over said glass sealed tube 11 whole. It changed to blue with the front face of a silver thin film peculiar to silver and a TCNQ complex about 15 minutes after putting said glass sealed tube 11 into the thermostat. When observed from the background of a glass substrate 40 at this time, it was checked that the silver thin film remains. Furthermore, when heating was continued, the whole silver thin film changed to the blue crystal of silver and a TCNQ complex in about 30 minutes. That is, even if observed from the background of a glass substrate 40, only the blue crystal of silver and a TCNQ complex was accepted. When the film of the obtained silver and the TCNQ complex was observed with the optical microscope, it turned out that it is the aggregate of detailed needle crystal. When a TCNQ steam passes through the clearance between detailed needle crystal, that to which reforming advances to the deep part of the silver vacuum evaporationo film is conjectured. Moreover, in optical microscope observation, existence of superfluous TCNQ was not observed in measurement of a light absorption spectrum.

[0070] By putting the silver vacuum evaporationo film on the saturation sublimation pressure condition (for example, ten to 5 Pa) of TCNQ at 150 degrees C shows that it can reform to silver and a TCNQ complex to homogeneity in the depth direction from the front face of the silver vacuum evaporationo film to the specific depth so that clearly from the above observation.

[0071] [Example 1 of a comparison] What formed the silver thin film (100nm in thickness) in the 1st page of a glass substrate 40 (1mm in 26mmx76mmx thickness) with vacuum deposition is put into a vacuum evaporation system. Substrate temperature was made into the room temperature, and although the blue by silver and the TCNQ complex is observed when TCNQ is made to vapor-deposit from the heated source of vacuum evaporationo, superfluous TCNQ has deposited as a crystal of thin yellow. So, for the next attempt, in order to avoid that TCNQ becomes superfluous, when only a short time opens the shutter of the source of TCNQ vacuum evaporationo, TCNQ ran short and an unreacted silver thin film remains in some places. That is, with the conventional vacuum deposition method, since the thermodynamical equilibrium condition of a "saturation sublimation pressure condition" cannot be used, homogeneity is controlled by the so-called "kinetics-control." Therefore, implementation of manufacture of a uniform functional thin film is not easy.

[0072] [Example 2] As shown in drawing 1 , what formed the thin film (500nm in thickness) of leuco coloring matter and crystal violet lactone with vacuum deposition was put in as a surface layer constituent 1 as sublimability matter 2 at 5mg of crystals of the propyl gallate of a phenol derivative, and the 1st page of a glass substrate 40 (0.15mm in 18mmx6mmx thickness) in the glass tube 10 (the outer diameter of 15mm, the bore of 12mm, die length of 200mm) which stopped the end. Subsequently, it decompressed in tubing like the case of an example 1, and said phenol derivative and said leuco coloring matter thin film were sealed in the glass sealed tube 11 which stopped both ends.

[0073] Next, as shown in drawing 3 , said glass sealed tube 11 was installed in the thermostat 70, and it heated at 80 degrees C over said glass sealed tube 11 whole. While the inside of a glass tube changed into the saturation sublimation pressure condition of propyl gallate with heating, reforming of the thin film of the crystal violet lactone on a glass substrate 40 was carried out by hydrogen bond formation with a phenol derivative, and it presented vivid blue by it.

[0074] Thus, the obtained blue thin film showed the thermochromic property.

[0075] [Example 3] When it is easy to sublime the sublimability matter 2 which causes the surface layer constituent 1 and interaction of a covering object like iodine, it becomes difficult to carry out like a publication in the example 1, and to seal the bottom of a vacuum and in the glass sealed tube. In such a case, the surface treatment approach of this invention can be enforced under atmospheric pressure using the container of a direct vent system. As a container of a direct vent system, the container which formed the lid of glass adjustment can be used, for example. In the case of the magnitude whose ** is about about tenmm outside a covering object, a commercial glass weighing bottle (a diameter, several cmx height, several cm) can be used suitably.

[0076] the plates of one each of borosilicate glass (1mm in width of face of 10mm, die length of 25mm, thickness) were put in as the crystals of 5mg of each and the non-coating of TCNQ as sublimability matter 2 in two Pyrex (trademark) glass weighing bottles (the bore of 35mm, and height of 40mm -- cylindrical). The surface layer constituent 1 of borosilicate glass is a HOUKEI acid, and it is known that the amount of SiOH base will cause TCNQ and a charge transfer reaction. In addition, Pyrex (trademark) glass does not react with TCNQ.

[0077] Next, said two glass weighing bottles being respectively installed in a thermostat 70, and heating the glass weighing bottle of another side at 180 degrees C by 180 degrees C over said whole glass weighing bottle for 1 hour was continued over 2 hours for one glass weighing bottle. When it continued heating, by starting TCNQ and charge transfer ***** gradually, reforming of the front face of borosilicate glass was carried out, and it was colored blue. The absorption spectrum of the obtained borosilicate glass-TCNQ thin film is shown in drawing 4 . In drawing 4 , a continuous line shows the absorption spectrum at the time of heating the absorption spectrum at the time of heating at 180 degrees C for 1 hour at 180 degrees C with the chain line for 2 hours, and a dashed line shows a TCNQ independent absorption spectrum for a comparison.

[0078] [Application] on one side of the borosilicate glass in which reforming was carried out by TCNQ by performing 180-degree-C heating for 5 hours like the example 3 a polycarbonate film with a thickness of 100 micrometers and cover glass (24mm angle --) 150 micrometers in thickness are piled up by vacuum hot pressing. The cross-section configuration created the thin film optical element of the configuration of "a TCNQ reforming borosilicate glass layer / borosilicate glass layer (about 1mm in thickness) / TCNQ reforming borosilicate glass layer / polycarbonate layer / glass layer (150 micrometers in thickness)." Subsequently, the TCNQ reforming borosilicate glass layer of the side exposed to the front face was wiped off and removed with the cotton swab made to become wet with a tetrahydrofuran, and the cross-section configuration created the thermal lensing effect optical element of the configuration of "borosilicate glass (heat transfer layer) / TCNQ reforming borosilicate glass layer (light absorption layer) / polycarbonate layer (heat lens formative layer) / glass layer."

[0079] It experimented in the optical control approach of a publication on JP,11-52435,A using this thermal lensing effect optical element. That is, the microscope lens with a numerical aperture [0.65] and an effective opening radius of 4.03mm was used as a condenser lens. Moreover, the microscope lens of numerical aperture 0.4 was used as a light-receiving lens. Beam expanded of the helium neon laser (oscillation wavelength of 633nm) was carried out as a control light, it used as the parallel Gaussian beam with a diameter of about 8mm, the beam plastic surgery of the outgoing radiation light of semiconductor laser (the oscillation wavelength of 780nm, continuous-oscillation output of 3mW) was carried out as a signal light, and it used as the parallel Gaussian beam with a diameter of 8mm. And control light and signal light were condensed on the same axle with the condenser lens, and the location of optical system and a thin film optical element was finely tuned so that a TCNQ reforming borosilicate glass layer might be located in the focal location of a condenser lens. Control light observed signs that signal light was modulated by the thermal lensing effect in which considers as a chopped light and induction is carried out to the polycarbonate layer of a thin film optical element by the optical sound component. However, incidence of control light and the signal light was carried out from the glass with a thickness of 150 micrometers layer side. Consequently, when the thin film optical element of this application being equal to the continuous irradiation of optical power density about 1.5 MW/cm² in power 10mW of control light and a beam waist (radius of 0.45 micrometers) and control light were made intermittent by duty ratio 1:1, following the optical response of signal light as 5MHz and pulse width till 100 nanoseconds was checked. That is, it

turned out that the TCNQ reforming borosilicate glass thin film of this invention is carried out as a light absorption thin film of the light and the optical controlling element which used the thermal lensing effect, and the very high engine performance is demonstrated.

[0080] [Example 4] Glass tube 10 (the outer diameter of 15mm) which stopped the end as shown in drawing 1 It is 2 and 3-dicyano-5-nitro as sublimability matter 2 in the bore of 12mm, and die length of 200mm. -1, 4-naphthoquinone (it is hereafter written as DCNNQ.) What formed the thin film (100nm in thickness) of a 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole with the spin coat method was put in as a surface layer constituent 1 at 5mg of crystals, and the 1st page of a glass substrate 40 (0.15mm in 18mmx6mmx thickness). Subsequently, the inside of tubing was decompressed like the case of an example 1, and the DCNNQ crystal and the 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole thin film were sealed in the glass sealed tube 11 which stopped both ends.

[0081] Next, as shown in drawing 3, said glass sealed tube 11 was installed in the thermostat 70, and it heated at 150 degrees C over said glass sealed tube 11 whole. When heating was continued, by forming DCNNQ and a complex gradually, reforming of the 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole thin film was carried out, and it was colored black. The 3-(N and N-diphenyl hydrazono methyl)-N-ethyl carbazole, 2, 3-dicyano-5-nitro which were obtained -The absorption spectrum of 1 and 4-naphthoquinone complex thin film is shown in drawing 5.

[0082] This thin film acts as infrared absorption film (absorption-maximum wavelength of 1.1 micrometers) so that clearly from an absorption spectrum.

[0083] [an example 5] -- the pellet (cylindrical [with a diameter / of 3mm / and a die length of 3mm]) of polycarbonate resin some was put in as 5mg of crystals and the non-coating of iodine as sublimability matter 2 in the glass weighing bottle (the bore of 35mm, and height of 40mm -- cylindrical). The surface layer constituent 1 of a resin pellet is a polycarbonate.

[0084] Next, said glass weighing bottle was installed in the thermostat 70, and it heated at 150 degrees C over said whole glass weighing bottle. When heating was continued, by forming iodine and an electron donor acceptor complex gradually, reforming of the front face of a polycarbonate pellet was carried out, and it was colored vivid red. The cross section of the obtained iodine and the surface treatment polycarbonate pellet is shown in drawing 6 R> 6. In the insertion graduation of drawing 6, one graduation is 10 micrometers. That is, iodine permeated in Mr. Fukashi 100 micrometers or more from the front face of a pellet, and it turned out that it is interacting with the polycarbonate.

[0085] The surface layer of the iodine and the surface treatment polycarbonate pellet of this example demonstrated the antibacterial function, and maintaining the operation over several months was checked.

[0086] [Example 6] Since [that membrane formation by the coating method is difficult in order to dissociate to a hydroquinone and the 1, 4-benzoquinone, if it is made to dissolve by (1) neutrality condition, and sublimability is / (2) raw-material hydroquinone, the 1, 4-benzoquinone, and the quinhydrone of a product itself / high and] the quinhydrone which consists of combination of 1:1 of a hydroquinone and the 1, 4-benzoquinone has high crystallinity, it is the delicate molecular compound of being hard to apply vacuum evaporation technique. The optical thin film which consists of a plastics thin film containing a quinhydrone can be created by using the surface treatment approach of this invention so that it may indicate below. Here, as plastics, thermoplastic plastics for optics, such as polymethacrylic acid ester, and polystyrene, a polycarbonate, can be used suitably. Hereafter, it illustrates about the case where a polycarbonate is used.

[0087] first, the bottom of a glass weighing bottle (the bore of 35mm and height of 40mm -- cylindrical) was covered with the glass disk (5mm in the diameter of 30mm, thickness) with a smooth front face, and the plate (1mm in 20mm long, 12mm wide, thickness) of a polycarbonate was placed on it. 5mg of crystals of a hydroquinone put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) was put on the side, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 150 degrees C, and heat-treated at 150 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of a hydroquinone. If a glass weighing bottle is taken out in atmospheric air after predetermined time and it cools, a superfluous

hydroquinone deposits as a crystal in the lid and wall of a glass weighing bottle. In order that the polycarbonate plate inside a glass weighing bottle may carry out the temperature reduction also of the corkscrew twist of a glass weighing bottle slowly at this time, a hydroquinone does not deposit on a polycarbonate plate. Therefore, the hydroquinone has permeated the surface layer of a polycarbonate plate by bottom 150-degree-C heat treatment of saturation sublimation pressure. the bottom of another glass weighing bottle (the bore of 35mm and height of 40mm -- cylindrical) was covered with the glass disk (5mm in the diameter of 30mm, thickness) with a smooth front face, and the polycarbonate plate which uses as a surface layer constituent the polycarbonate which sank in in the hydroquinone on it was placed. 5mg of crystals of the 1, 4-benzoquinone put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) was put on the side, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 150 degrees C, and heat-treated at 150 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of the 1, 4-benzoquinone. If a glass weighing bottle is taken out in atmospheric air after predetermined time and it cools, the superfluous 1, 4-benzoquinone deposits as a crystal in the lid and wall of a glass weighing bottle. In order that the polycarbonate plate inside a glass weighing bottle may carry out the temperature reduction also of the corkscrew twist of a glass weighing bottle slowly at this time, the 1, 4-benzoquinone does not deposit on a polycarbonate plate. Formation of the quinhydrone by the interaction of a hydroquinone and the 1, 4-benzoquinone advances by the surface layer of a polycarbonate plate by putting the polycarbonate plate with which a hydroquinone uses as a surface layer constituent the polycarbonate into which it sank on the closed space which is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of the 1, 4-benzoquinone. That is, according to an operation of a colorless hydroquinone and the thin yellow 1, 4-benzoquinone, a brown quinhydrone generates and a polycarbonate plate is colored. Thus, the absorption spectrum of the obtained optical thin film is shown in drawing 7 . In the field except the characteristic absorption band of a quinhydrone, the optical thin film with high transparency was able to be manufactured so that clearly from drawing 7 .

[0088] Even if it used the plate (2mm in 20mm long, 12mm wide, thickness) of a polymethyl methacrylate, the PMMA plate which contained the quinhydrone in the surface layer was created like the case of a polycarbonate. The absorption spectrum (not shown) was similar to drawing 7 .

[0089] [an example 7] -- first, the bottom of a glass weighing bottle (the bore of 35mm and height of 40mm -- cylindrical) was covered with the glass disk (5mm in the diameter of 30mm, thickness) with a smooth front face, and the plate (1mm in 20mm long, 12mm wide, thickness) of a polycarbonate was placed on it. 2, 3-dicyano-5-nitro which were put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) at the side -5mg of crystals of 1 and 4-naphthoquinone (DCNNQ) was placed, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 150 degrees C, and heat-treated at 150 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of DCNNQ. If a glass weighing bottle is taken out in atmospheric air after predetermined time and it cools, superfluous DCNNQ deposits as a crystal in the lid and wall of a glass weighing bottle. In order that the polycarbonate plate inside a glass weighing bottle may carry out the temperature reduction also of the corkscrew twist of a glass weighing bottle slowly at this time, DCNNQ does not deposit on a polycarbonate plate. Therefore, DCNNQ has permeated the surface layer of a polycarbonate plate by bottom 150-degree-C heat treatment of saturation sublimation pressure. the bottom of another glass weighing bottle (the bore of 35mm and height of 40mm -- cylindrical) was covered with the glass disk (5mm in the diameter of 30mm, thickness) with a smooth front face, and the polycarbonate plate which uses as a surface layer constituent the polycarbonate which infiltrated the hydroquinone on it was placed. 5mg of crystals of 2 and 6-dimethoxy phenol put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) was put on the side, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 150 degrees C, and heat-treated at 150 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of 2 and 6-dimethoxy phenol. If a glass weighing bottle is taken out in atmospheric air after predetermined time

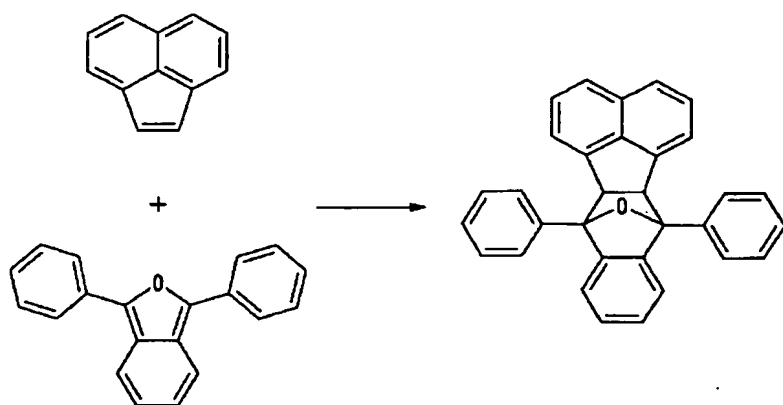
and it cools, superfluous 2 and 6-dimethoxy phenol deposit as a crystal in the lid and wall of a glass weighing bottle. In order that the polycarbonate plate inside a glass weighing bottle may carry out the temperature reduction also of the corkscrew twist of a glass weighing bottle slowly at this time, 2 and 6-dimethoxy phenol does not deposit on a polycarbonate plate. Formation of the hydrogen bond by the interaction of the carbonyl group of DCNNQ and the OH radical of 2 and 6-dimethoxy phenol advances by the surface layer of a polycarbonate plate by putting the polycarbonate plate which uses as a surface layer constituent the polycarbonate into which DCNNQ was infiltrated on the closed space which is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of 2 and 6-dimethoxy phenol.

[0090] [Example 8] The piece of a filter paper (the Toyo Roshi make, "5B", 10cm angle) is dipped in beta-cyclodextrin saturated water solution in a beaker, moisture was evaporated and beta-cyclodextrin was made to adhere to the surface layer of cellulose fiber by leaving it for several days at a room temperature. This piece of a filter paper was rounded off, and it put in into the measuring cylinder with a glass adjustment lid (the capacity of 100ml, the bore of 27mm, a depth of 240mm), and further, 5mg of crystals of iodine was put in, the adjustment lid was shut, and it was left for 30 minutes at the room temperature. When an iodine steam enters the interior of the hydrophobic space inside beta-cyclodextrin molecule adhering to the surface layer of cellulose fiber, iodine, beta-cyclodextrin, and a molecular compound are formed, and brown is presented. For the comparison, even if it processed similarly the piece of a filter paper to which beta-cyclodextrin is not made to adhere, coloring was not accepted.

[0091] The iodine and beta-cyclodextrin adhesion filter paper of this example demonstrated the antibacterial function, and maintaining the operation over several months was checked.

[0092] [an example 9] -- the thin layer chromatoplate ("Kieselgel60" by Merck, 10cm angle) which carried out coating of the silica gel impalpable powder to one side of a glass plate was cut, the test piece with a width of face [of 10mm] and a die length of 25mm was created, and this was put in into the glass weighing bottle (the bore of 35mm, and height of 40mm -- cylindrical). 1mg of crystals of 1 and 3-diphenyl iso benzofuran (it is hereafter written as DPIBF.) put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) was put on the side, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 150 degrees C, and heat-treated at 150 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of DPIBF. After continuing heating at 150 degrees C for 10 hours, 10 hours was required and it cooled slowly to the room temperature. In this way, DPIBF was infiltrated into the silica gel thin film applied to the whole surface of a glass plate. The glass plate which has the silica gel layer into which DPIBF was infiltrated as a surface layer constituent was put in to another glass weighing bottle, and 5mg of crystals of an acenaphthylene put into the pan made from aluminum (the diameter of 3mm, a depth of 2mm) at the side was placed, the lid of a glass weighing bottle was closed, and it put in into the ventilation type dryer which carried out temperature control to 80 degrees C, and heat-treated at 80 degrees C over for 60 minutes. In the meantime, the interior of a glass weighing bottle is in the saturation sublimation pressure condition with the steam of an acenaphthylene. If a glass weighing bottle is taken out in atmospheric air after predetermined time and it cools, a superfluous acenaphthylene deposits as a crystal in the lid and wall of a glass weighing bottle. In order that the glass plate inside a glass weighing bottle may carry out the temperature reduction also of the corkscrew twist of a glass weighing bottle slowly at this time, an acenaphthylene does not deposit on a glass plate. Thus, the Diels-Alder reaction of the DPIBF and the acenaphthylene which are shown below in the DPIBF sinking-in silica gel layer on the front face of a glass plate can be advanced.

[Formula 9]



[0093]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained to the detail, according to the functional thin film manufactured by the surface layer reforming approach of this invention, and its approach, a functional thin film can be manufactured without using binder resin and a solvent, or the wet method that uses a liquid monomer, and a surface layer can be reformed.

[0094] Moreover, irrespective of the hydrophilic property of high-performance material, and hydrophobicity, a functional thin film can be manufactured and a surface layer can be reformed.

[0095] Moreover, it consists of a constituent of functionality, and the presentation is uniform, the functional thin film which does not contain an volatile impurity can be manufactured, and a surface layer can be reformed.

[0096] Without spoiling the surface smooth nature on the front face of a substrate, a functional thin film can be manufactured and a surface layer can be reformed.

[0097] When micro processing is performed to the substrate front face, a functional thin film can be manufactured, the functional thin film which consists of a delicate constituent like reforming a surface layer, a molecular compound, or a charge transfer mold complex can be manufactured, without spoiling this surface structure, and a surface layer can be reformed.

[0098] Thickness and/or a presentation can manufacture a uniform functional thin film, and can reform a surface layer without complicated mechanical control.

[0099] Irrespective of the size of the area of a thin film, the functional thin film which has uniform thickness and/or a uniform presentation can be manufactured, and a surface layer can be reformed.

[Translation done.]

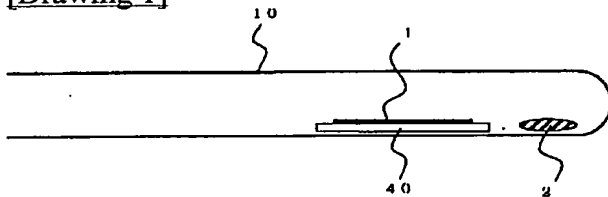
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

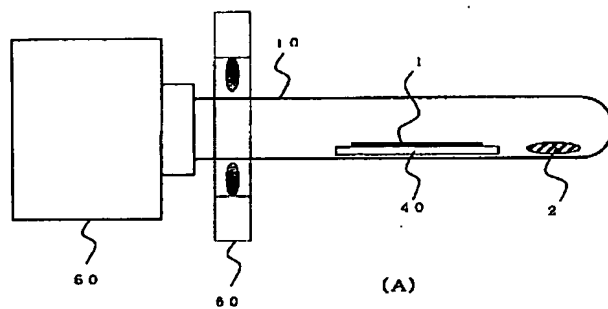
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

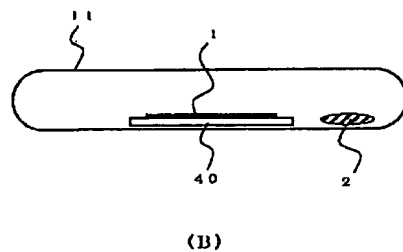
[Drawing 1]



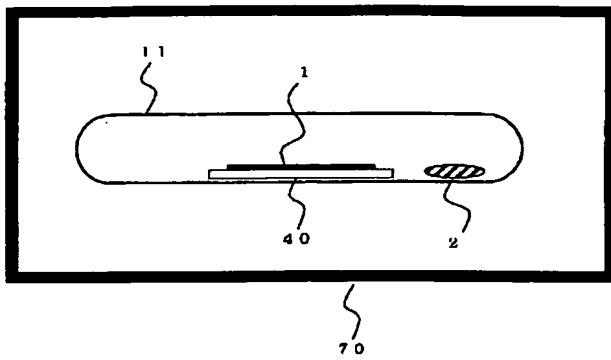
[Drawing 2]
(A)



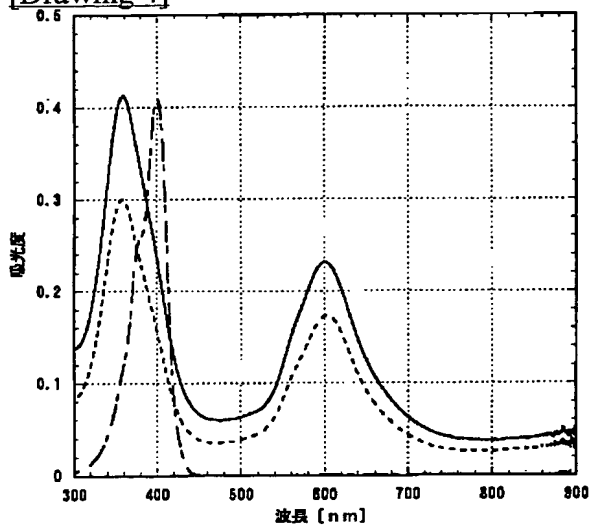
(B)



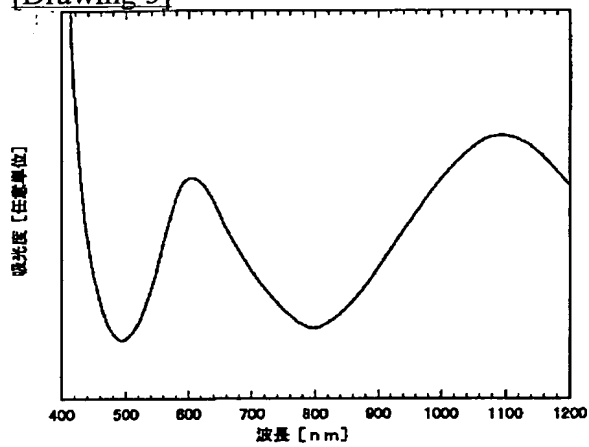
[Drawing 3]



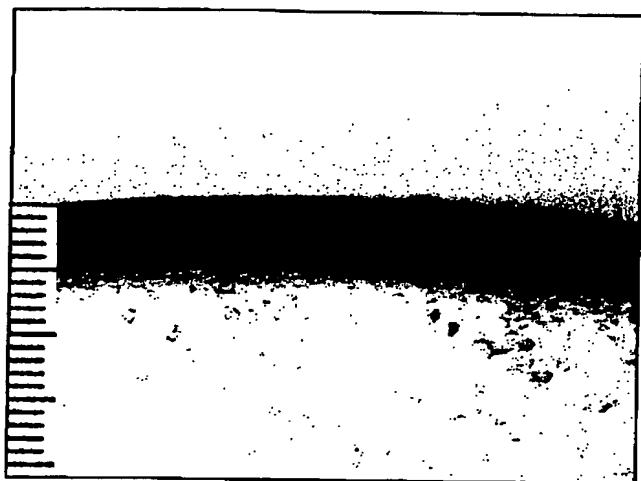
[Drawing 4]



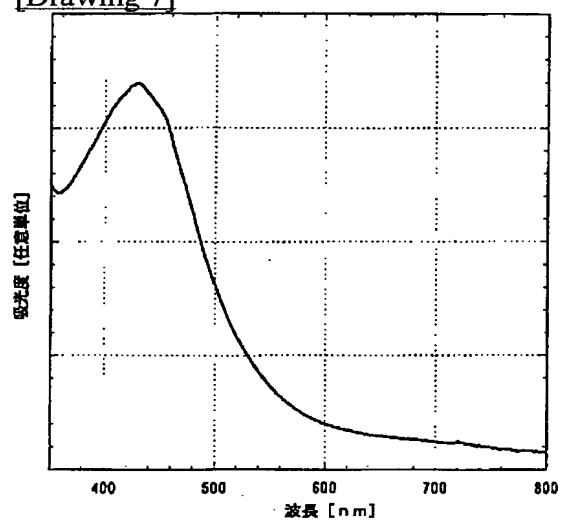
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

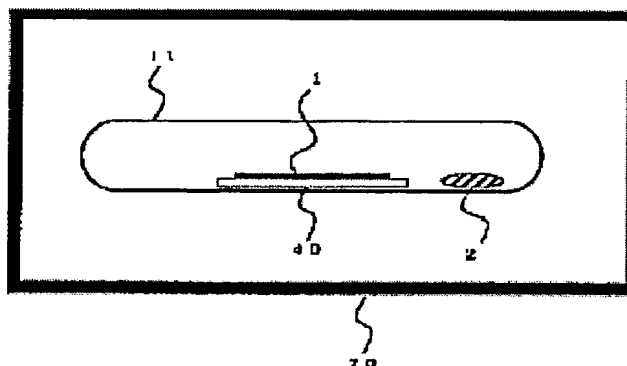
METHOD FOR MODIFYING SURFACE LAYER AND FUNCTIONAL THIN FILM PRODUCED BY THE METHOD

Patent number: JP2001026884
Publication date: 2001-01-30
Inventor: TANAKA NORIO; YANAGIMOTO HIROMITSU; HIRAGA TAKASHI; MORIYA TETSUO; CHIN KEIEI; TOMINAGA JUNJI; ATODA NOBUFUMI; UENO ICHIRO; TSUJITA KOJI
Applicant: DAINICHISEIKA COLOR CHEM; AGENCY IND SCIENCE TECHN; HIRAGA TAKASHI; MORIYA TETSUO; VICTOR COMPANY OF JAPAN
Classification:
- international: C08J7/00; C23C26/00; G02F1/01; G02F1/19; G02F1/355; G11B7/26; C23C14/00; C08J7/00; C23C26/00; G02F1/01; G02F1/35; G11B7/26; C23C14/00; (IPC1-7): C23C26/00; C08J7/00; C23C14/00; G02F1/01; G02F1/19; G02F1/355; G11B7/26
- european:
Application number: JP19990201113 19990715
Priority number(s): JP19990201113 19990715

Report a data error here

Abstract of JP2001026884

PROBLEM TO BE SOLVED: To modify the surface layer compsn. of the object to be coated by a sublimable substance to be interacted with it and to obtain a functional thin film having uniform film thickness and compsn.
SOLUTION: As to the method for modifying a surface layer, the surface layer compsn. 1 of the object to be coated and a sublimable substance 2 to be interacted with it are placed in a closed space, moreover, the state of the inside of the space is made into the one of saturated subliming pressure of the sublimable substance 2, the vapor of the sublimable substance 2 is adhered to the surface layer compsn. 1 on the surface of the object to be coated, the adhered sublimable substance 2 is moreover infiltrated and dispersed from the surface of the surface layer compsn. 1 to the inside of the surface layer and is interacted with the surface layer compsn. 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-26884
(P2001-26884A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	Z 2 H 0 7 9
C 0 8 J 7/00		C 0 8 J 7/00	Z 2 K 0 0 2
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00	Z 4 F 0 7 3
G 0 2 F 1/01		G 0 2 F 1/01	F 4 K 0 2 9
1/19		1/19	4 K 0 4 4
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-201113

(22) 出願日 平成11年7月15日 (1999.7.15)

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(74) 上記1名の代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外3名)

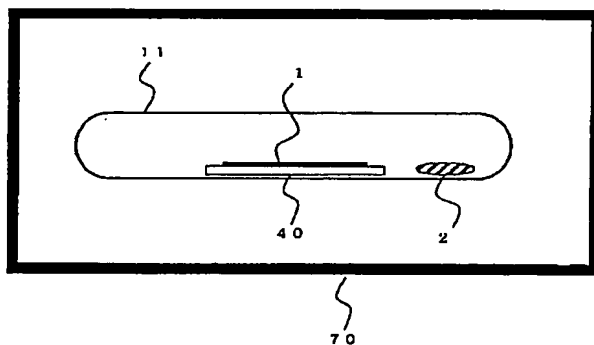
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面層改質方法およびその方法で製造される機能性薄膜

(57) 【要約】

【課題】 被覆対象物の表面層組成物をそれと相互作用を起こす昇華性物質によって改質し、均一な膜厚および組成の機能性薄膜を得る。

【解決手段】 被覆対象物の表面層組成物1と相互作用を起こす昇華性物質2を、閉じられた空間内に置き、更にこの空間内を前記昇華性物質2の飽和昇華圧状態にし、前記昇華性物質2蒸気を前記被覆対象物表面の前記表面層組成物1に付着させ、付着した前記昇華性物質2を更に前記表面層組成物1の表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物1と相互作用させる表面層改質方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面層組成物をその表面に有する被覆対象物と前記表面層組成物と相互作用を起こす昇華性物質とを閉じられた空間内に置く工程と、前記空間内を前記昇華性物質の飽和昇華圧状態にする工程と、前記昇華性物質の蒸気を前記被覆対象物の表面層組成物表面に付着させ、更に付着した前記昇華性物質を前記表面層組成物表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物と相互作用させる工程と、を有する表面層改質方法であって、前記表面層組成物と前記昇華性物質の少なくとも一方が有機化合物であることを特徴とする表面層改質方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが水素結合を形成することを特徴とする表面層改質方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが分子化合物を形成することを特徴とする表面層改質方法。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが電荷移動型錯体を形成することを特徴とする表面層改質方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが付加反応によって化学結合を形成することを特徴とする表面層改質方法。

【請求項 6】 表面層組成物をその表面に有する被覆対象物と前記表面組成物と相互作用を起こす昇華性物質とを閉じられた空間内に置き、前記空間内前記昇華性物質の飽和昇華圧状態とし、前記昇華性物質蒸気を前記被覆対象物の表面組成物表面に付着させ、更に付着した前記昇華性物質を前記表面層組成物表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物と相互作用させる方法によって製造されることを特徴とする機能性薄膜。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが水素結合を形成することを特徴とする機能性薄膜。

【請求項 8】 請求項 6 に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが分子化合物を形成することを特徴とする機能性薄膜。

【請求項 9】 請求項 6 に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物

質とが電荷移動型錯体を形成することを特徴とする機能性薄膜。

【請求項 10】 請求項 6 に記載の機能性薄膜において、

前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが付加反応によって化学結合を形成することを特徴とする機能性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、表面層改質方法およびその方法で製造される機能性薄膜に関するものである。更に詳しくは、この発明は、波長選択透過膜、反射膜、光非線形効果膜、光電変換装置、フォトクロミック素子、光記録媒体等の光技術およびエレクトロニクス技術に有用な、有機質および／または無機質の表面層改質方法に関し、更に、その表面改質方法で製造される機能性薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、および、イオンセンサーなどの機能素子に用いられる機能材料、すなわち、色素、電荷発生材、電荷輸送材、エレクトロルミネッセンス材料、感光性色素、非線形光学材料、電気光学材料、フォトクロミック材料、エレクトロクロミック材料、ガスセンシング材料、およびイオンセンシング材料などからなる機能性薄膜の製造方法としては、例えば以下のような方法が利用されている。

【0003】溶液または分散液を用いる湿式法として、塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法などの電気化学的手法、水の上に形成させた単分子膜を移し取るラングミア・プロジェクト法などが挙げられる。

【0004】液体状モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する方法として、キャストリング法、リアクション・インジェクションモールド法などが挙げられる。

【0005】また、気体分子または気体状モノマーを用いる方法として、昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、光重合法などが挙げられる。

【0006】気体分子または蒸着源から蒸発した原子を 1 ないし 27 Pa の減圧下、グロー放電または高周波プラズマで部分的にイオン化し、負バイアス電圧をかけた基板に蒸着させる方法として、イオンプレーティング法が挙げられる。

【0007】また、加熱による溶融あるいは軟化を利用

する方法として、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、熔融性粉体を用いる静電塗工法などが挙げられる。

【0008】また、フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化を利用する方法として、フェロセン残基を有する界面活性剤を用いて、疎水性の機能性材料を水中に微粒子として分散した分散液を電解し、アノード表面において該フェロセン残基を酸化することにより界面活性剤としての機能を喪失させ、アノード表面近傍において、前記の微粒子の分散状態を破壊し、その結果、該微粒子をカソード表面へ付着させる方法が挙げられる [T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, Journal of the American Chemical Society, 113巻、450頁 (1991年)]。

【0009】また、アゾ化合物残基含有界面活性剤の電解還元を利用する方法として、アゾ化合物残基を有する界面活性剤を用いて、疎水性の機能性材料を水中に微粒子として分散した分散液を電解し、カソード表面において該アゾ化合物残基を還元することにより界面活性剤としての機能を喪失させ、カソード表面近傍において、前記の微粒子の分散状態を破壊し、その結果、該微粒子をカソード表面へ付着させる方法が挙げられる [特開平7-62594号公報]。

【0010】また、真空中に置いた基板上に溶液または分散液を噴霧する方法として、特開平6-306181号公報および特開平7-252671号公報に記載の方法が挙げられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来の薄膜製造方法は種々の利点を持つ反面、前記の機能性薄膜の製造に適用する場合、例えば以下のような制限や課題がある。

【0012】従来の湿式法による薄膜の製造方法において、機能性材料の微粒子が、バインダー樹脂の有機溶剤溶液中へ溶解または微粒子として分散された塗工液、塗料、またはインキは、広く用いられている。バインダー樹脂を用いる場合の課題の一つは、得られる薄膜に、機能材料の微粒子とともにバインダー樹脂が共存するため、該薄膜の単位体積中の機能材料の量、すなわち濃度が減少するという課題がある。そこで、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、およびイオンセンサーなどの特性を向上させるために、該薄膜中のバインダー樹脂の使用量を低減し、機能材料の濃度を向上させることは、重要な課題である。

【0013】前述の湿式法においてバインダー樹脂を用いる場合のもう一つの課題として、該樹脂の選択の問題がある。機能材料の微粒子の隙間に介在するバインダー樹脂が、電気伝導や熱伝導の特性に及ぼす影響は極めて

大きい。前述の湿式法薄膜製造方法において用いられるバインダー樹脂は、機能性材料微粒子の分散性および分散安定性、該微粒子の結晶成長抑制、分散液の流動特性といった薄膜製造に係わる諸特性だけでなく、薄膜の機械的強度、安定性、光学特性、電気的特性といった薄膜の諸特性を同時に満足することが要求される。従って、その選択は容易でなく、多くの場合、全ての特性を完全に満足するバインダー樹脂を選択できるとは限らないという問題がある。

【0014】更に、前述の湿式法において溶剤を用いる場合の課題の一つとして、該溶剤の選択の問題がある。すなわち、機能材料の微粒子が化学反応を起こしたり、微粒子の結晶成長が促進されたりするような溶剤を使用することは好ましくない。機能性材料が、例えば、分子化合物や電解移動型錯体のようにデリケートな組成物からなる場合、使用可能な溶剤の種類は極めて限定されるか、適当な溶剤を見出すことができないこともありうる。

【0015】また、液体状モノマーを利用する方法の課題として、液体状モノマーは、それ自身が重合反応を起こすという高い反応性を有するため、有機溶剤を使用する場合と同等以上に高度な防災・安全・環境保全のための付帯設備を必要とするという問題がある。また、機能材料の微粒子が化学反応を起こしたり、微粒子の結晶成長が促進されるような液体状モノマーを使用することは好ましくない。

【0016】また、加熱による熔融あるいは軟化を利用する方法の課題として、第1に熱的安定性の問題があり、熱的に不安定な物質には適用できないという重大な制限がある。第2に薄膜の膜厚の問題があり、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、熔融性粉体を用いる静電塗工法などの方法で1 μ m未満の膜厚の薄膜を製造することは極めて困難である。

【0017】また、フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化、または、アゾ化合物残基含有界面活性剤の電解還元を利用する方法には、機能性物質が疎水性である必要があり、このため親水性の機能性物質には適用できないという制約がある。

【0018】更に、樹脂薄膜中に昇華性の機能性物質を固溶化または分散させて、薄膜を製造する場合、次のような問題がある。

【0019】(i) 昇華性の機能性物質からなる組成物の薄膜製造工程において、昇華性の機能性物質が意に反して昇華してしまうことがある。このため、組成を一定にするための制御および組成を均一化するための制御が容易でない。

【0020】(ii) 昇華性の機能性物質のみを残留させて、その他の揮発性不純物を除去することは極めて困難である。従って、昇華性の機能性物質以外の揮発性不純物を含まない有機薄膜を作成することが容易でない。

【0021】(iii)昇華性の機能性物質と樹脂からなる組成物を薄膜化する方法は、薄膜製造工程において昇華性の機能性物質が昇華するのを防ぐ必要がある。このため、予め樹脂単独で薄膜を製造した後、昇華性機能性物質を含有させる方法に比べると生産性の面で劣る場合が多い。

【0022】(iv)予め樹脂単独で薄膜を製造した後、昇華性機能性物質を含有させる方法として、次のようなものを用いることができる。すなわち、樹脂単独の薄膜の表面へ、上記いずれかの方法（例えば、塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法、ミセル電解法などの電気化学的手法、ラングミア・プロジェクト法、昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法など）を用いて、昇華性機能性物質の薄膜を形成させ、その後、昇華性機能性物質を樹脂薄膜中へ浸透させる方法を用いることができる。しかしながら、薄膜中の昇華性機能性物質濃度の制御およびその濃度が均一になるよう制御することは容易ではない。

【0023】(v)特に塗工法を用いる場合、薄膜表面の平滑性などが、塗工溶剤による溶解や膨潤によって損なわれるおそれがある。そこで、樹脂薄膜の溶解や膨潤を避けようとすると、適当な塗工溶剤が見つからず、塗工法の適用が困難になる場合がある。

【0024】(vi)予め樹脂単独で製造された薄膜中へ、昇華性機能性物質を上記イオンプレーティング法、イオンビーム法やスパッタリング法によって「打ち込む」ことができれば目的を達成することは可能である。しかしながら、通常の機能性物質にとって、上記イオンプレーティング法、イオンビーム法やスパッタリング法による製造条件は極めて過酷な製造条件であるため、適用可能な昇華性機能性物質が限定されてしまう。

【0025】(vii)通常の蒸着法では、蒸着源の温度を被成膜基板の温度よりも高くして、蒸着源から飛来した機能性物質蒸気をより低温の被成膜基板表面に堆積させる。このような非平衡条件下の成膜方法において、膜厚制御はもっぱら機械的手段によって行われる。すなわち、蒸着源から被成膜基板に至る空間に、マスクまたはスリットを設置し、機能性物質蒸気の濃度を空間的に制御し、また、被成膜基板を回転させるなどを行い、蒸着膜の膜厚の均一化を図っている。しかしながら、機能性物質の蒸気圧が高くて昇華しやすい場合、このような機械的手段だけで蒸着膜の膜厚を均一にすることは容易でない。

【0026】(viii)通常の昇華転写法は画像印刷方法として用いられている。すなわち、昇華転写リボンまたはシートの表面に成膜された昇華性色素を、加熱ヘッドで加熱して昇華させ、近傍に置かれた紙表面の転写層（熱可塑性樹脂からなる）へ堆積・浸透させる方法で

ある。原理的には蒸着法と同等であり、画像の濃淡は加熱ヘッドにおける加熱面積および加熱量によって制御される。従って、「点描画」の原理で、微細な階調のある画像を印刷する用途には適しているが、大面積について均一な濃度で「成膜」を行うには不適當である。

【0027】そこで、この発明は以上のような課題を解決し、以下に示すような方法および機能性薄膜を提供することを目的とする。

【0028】すなわち、(a)バインダー樹脂および溶剤、あるいは液体状モノマーを使用する湿式法を用いずに、機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(b)機能性材料の親水性、疎水性に係わらず、機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、

(c)機能性の組成物からなり、その組成が均一で、揮発性の不純物を含まない機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(d)基板表面の表面平滑性を損なわずに、機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(e)基板表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(f)分子化合物や電荷移動型錯体のようにデリケートな組成物からなる機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(g)複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(h)薄膜の面積の大小に係わらず、均一な膜厚および／または組成を有する機能性薄膜を製造するために表面層を改質する方法、(i)上記(a)～(h)の方法で製造される機能性薄膜、を提供することを目的とする。

【0029】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願の請求項1記載の発明に係る表面層改質方法は、以下の特徴を有する。

【0030】すなわち、表面層組成物をその表面に有する被覆対象物と前記表面層組成物と相互作用を起こす昇華性物質とを閉じられた空間内に置く工程と、前記空間内を前記昇華性物質の飽和昇華圧状態にする工程と、前記昇華性物質の蒸気を前記被覆対象物の表面層組成物表面に付着させ、更に付着した前記昇華性物質を前記表面層組成物表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物と相互作用させる工程と、を有する表面層改質方法であって、前記表面層組成物と前記昇華性物質の少なくとも一方が有機化合物であることを特徴とする。

【0031】上記目的を達成するために、また、本願の請求項2記載の発明に係る表面層改質方法は、請求項1に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが水素結合を形成することを特徴とする。

【0032】上記目的を達成するために、また、本願の請求項3記載の発明に係る表面層改質方法は、請求項1に記載の表面層改質方法において、前記相互作用とし

て、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが分子化合物を形成することを特徴とする。

【0033】上記目的を達成するために、また、本願の請求項4記載の発明に係る表面層改質方法は、請求項1に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが電荷移動型錯体を形成することを特徴とする。

【0034】上記目的を達成するために、また、本願の請求項5記載の発明に係る表面層改質方法は、請求項1に記載の表面層改質方法において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが付加反応によって化学結合を形成することを特徴とする。

【0035】上記目的を達成するために、また、本願の請求項6記載の発明に係る機能性薄膜は、以下の特徴を有する。

【0036】すなわち、表面層組成物をその表面に有する被覆対象物と前記表面層組成物と相互作用を起こす昇華性物質とを閉じられた空間内に置き、前記空間内を前記昇華性物質の飽和昇華圧状態とし、前記昇華性物質蒸気を前記被覆対象物の表面層組成物表面に付着させ、更に付着した前記昇華性物質を前記表面層組成物表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物と相互作用させる方法によって製造されることを特徴とする。

【0037】上記目的を達成するために、また、本願の請求項7記載の発明に係る機能性薄膜は、請求項6に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが水素結合を形成することを特徴とする。

【0038】上記目的を達成するために、また、本願の請求項8記載の発明に係る機能性薄膜は、請求項6に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが分子化合物を形成することを特徴とする。

【0039】上記目的を達成するために、また、本願の請求項9記載の発明に係る機能性薄膜は、請求項6に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが電荷移動型錯体を形成することを特徴とする。

【0040】上記目的を達成するために、また、本願の請求項10記載の発明に係る機能性薄膜は、請求項6に記載の機能性薄膜において、前記相互作用として、前記表面層組成物と前記昇華性物質とが付加反応によって化学結合を形成することを特徴とする。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について、詳説する。

【0042】〔昇華性物質〕昇華とは、固体が中間相で

ある液体を経由せずに直接気体に変化する過程であり、三重点の温度以下であれば全ての固体について起こる普遍的現象である。しかしながら、例えば、大分子量のアゾ化合物、ポリメチン色素などのイオン性結晶、などの有機化合物は常温以上に加熱していった場合、圧力によらず、融点を示さずに熱分解してしまう。そこで、このような物質には三重点は事実上存在せず、昇華することはない、ということができる。このような物質と区別するため、熱分解を伴わずに昇華可能な物質を以下「昇華性物質」と呼ぶこととする。

【0043】室温ないし200℃未満で昇華する無機物の具体例としては、ヨウ素および昇華性イオウを挙げることができる。

【0044】昇華性有機化合物の具体例は、以下、個々の場合について述べる。

【0045】〔被覆対象物の表面層組成物と昇華性物質の組み合わせ〕本発明の表面層改質方法は、図1に示す昇華性物質2と相互作用を起こす表面層組成物1を有する被覆対象物(40)を、前記昇華性物質2の飽和昇華圧状態に置き、前記昇華性物質2の蒸気を前記被覆対象物表面、言い換えると被覆対象物の表面層組成物1に付着させ、付着した前記昇華性物質2を前記被覆対象物表面から表面層内部に浸透・分散させ、更に、前記表面層組成物1と相互作用させることを特徴とするものである。

【0046】ここで、被覆対象物の表面層組成物1と相互作用を起こす昇華性物質2との組み合わせは、両者のうち少なくとも一方が有機化合物であって、特定の組み合わせが選定される。両者の具体例としては、例えば、次に掲げるような組み合わせが例示される。

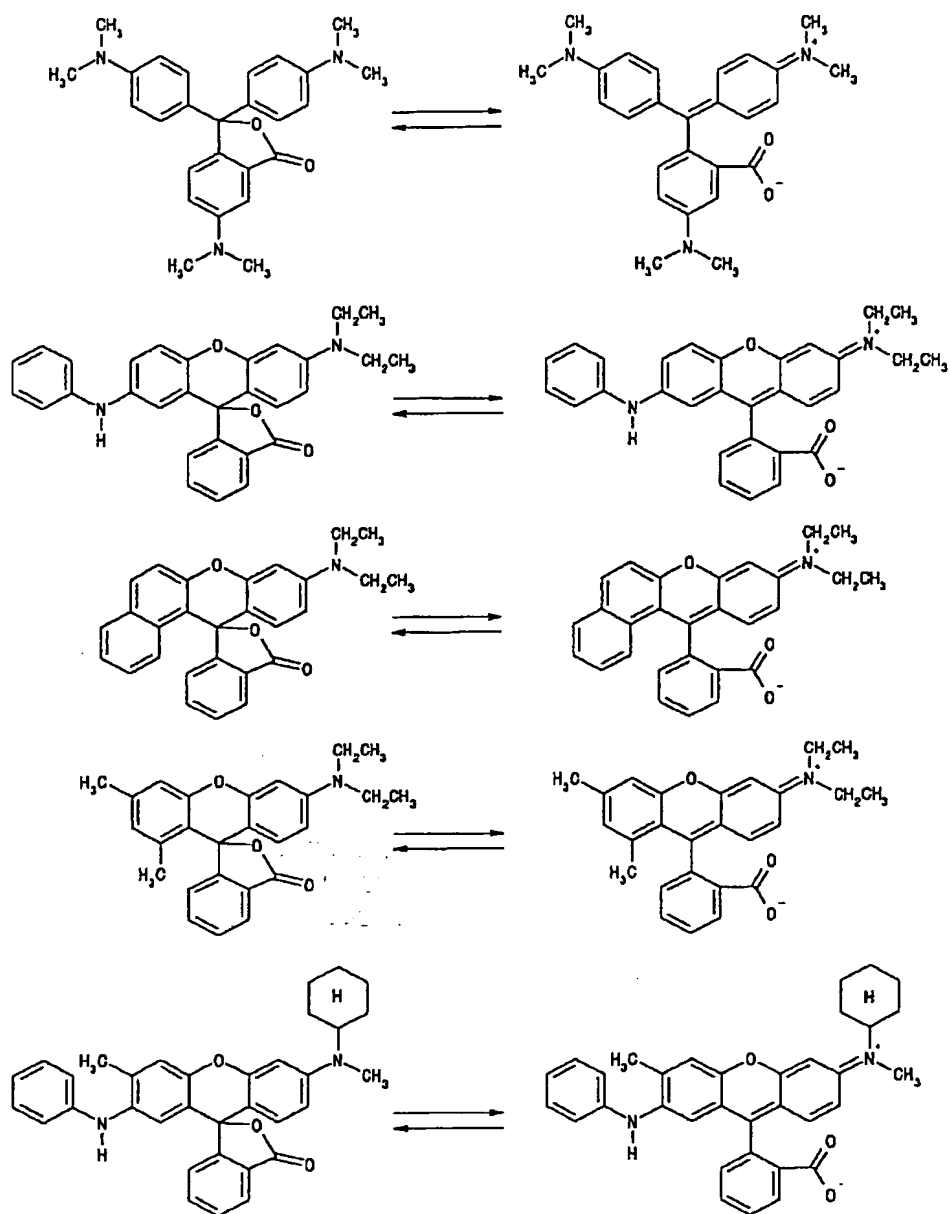
【0047】(1)水素結合を形成する組み合わせとして、以下のものが挙げられる。

【0048】例えば、ロイコ色素と、顕色剤としてのフェノール誘導体と、の組み合わせを挙げることができる。この組み合わせの場合、ロイコ色素は昇華しにくい場合が多く、一方、フェノール誘導体は昇華しやすい。そこで、被覆対象物の表面層組成物1として、真空蒸着や塗工などの方法によってロイコ色素からなる表面層を作成し、次いで、昇華性物質2としてフェノール誘導体を昇華させて、表面層組成物1と作用させ、表面改質を行うことができる。

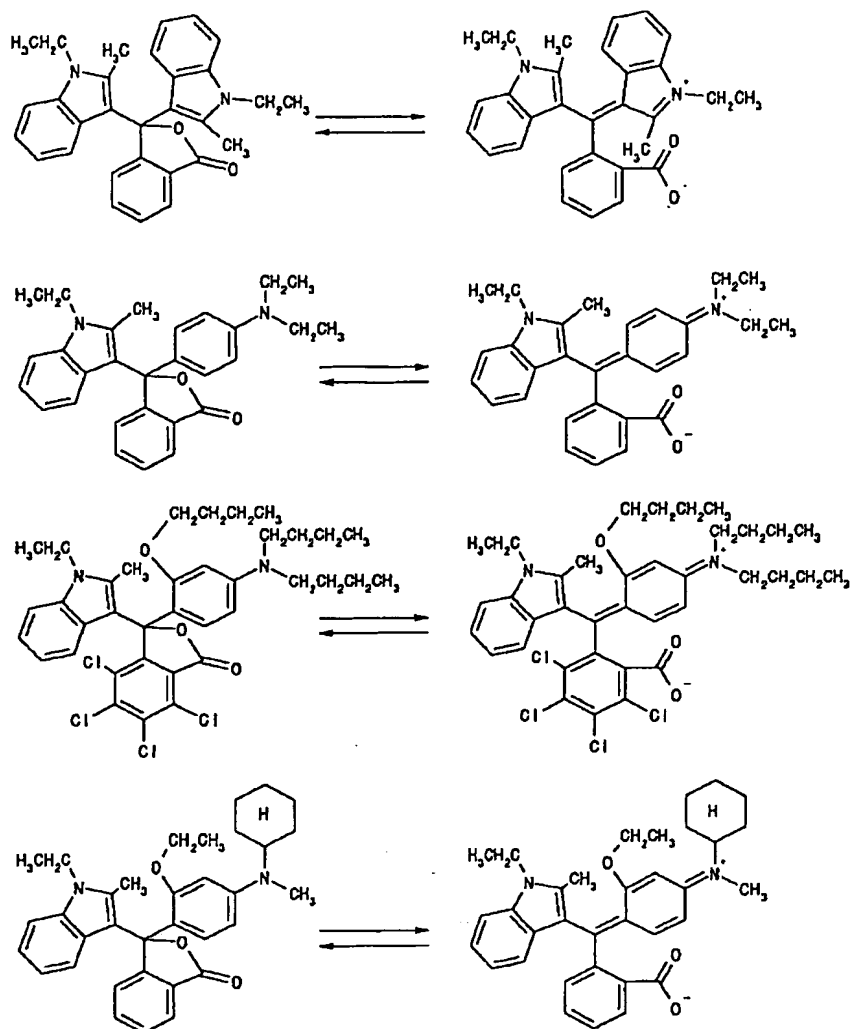
【0049】被覆対象物の表面層組成物1に用いるロイコ色素およびその発色体の具体例を以下に化学構造式で示す。

【0050】

【化1】

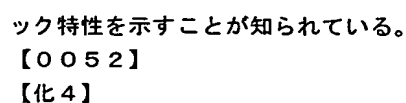
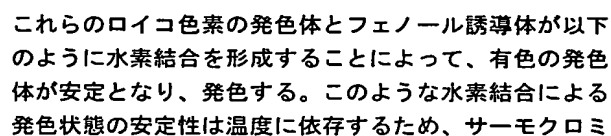


【化2】

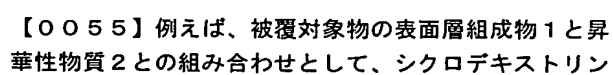
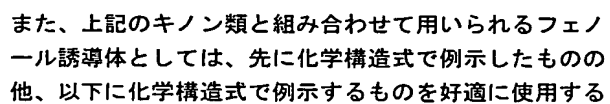


昇華性物質 2 に用いられる顔色剤としてのフェノール誘導体の具体例を以下に化学構造式で示す。

【0051】
【化3】



【0053】
【化5】



類（非昇華性）とヨウ素の組み合わせ、または、シクロデキストリン類と昇華性芳香族化合物の組み合わせ（包接化合物の形成）、ヒドロキノンと1, 4-ベンゾキノンの組み合わせ（キンヒドロンの形成）、などを挙げることができる。なお、キンヒドロンの形成は水素結合の形成と電荷移動を伴っていることが知られている。更に詳説すると、キンヒドロンとは、グリーンヒドロキノンとも呼ばれ、キノン1分子とヒドロキノン1分子とでできる分子化合物をいう。

【0056】（3）電荷移動型錯体を形成する組み合わせとして、以下のものが挙げられる。

【0057】例えば、被覆対象物の表面層組成物1と昇華性物質2との組み合わせとして、銀と7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、銀と11, 11, 12, 12-テトラシアノナフト-2, 6-キノジメタン、銀とテトラシアノエチレン、ホウケイ酸ガラスと7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、ペリレンと7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、ペリレンと11, 11, 12, 12-テトラシアノナフト-2, 6-キノジメタン、ペリレンとテトラシアノエチレン、N-エチルカルバゾールと2, 3-ジシアノ-1, 4-ナフトキノ、ポリ（ビニルカルバゾール）と2, 3-ジシアノ-5-ニトロ-1, 4-ナフトキノ、3-（N, N-ジフェニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾールとテトラシアニエチレン、3-（N, N-ジフェ

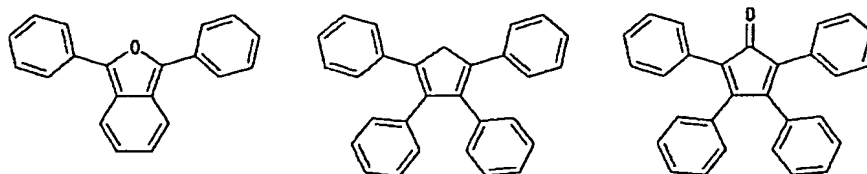
ニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾールと2, 3-ジシアノ-5-ニトロ-1, 4-ナフトキノ、芳香族化合物とヨウ素、芳香族化合物残基を有する樹脂（非昇華性）とヨウ素、などの組み合わせを挙げることができる。電荷移動型錯体の多くは、光導電性、導電性、赤外線吸収などの機能を発揮することが知られている。

【0058】（4）付加反応によって化学結合を形成する組み合わせとして、以下のものが挙げられる。

【0059】例えば、被覆対象物の表面層組成物1と昇華性物質2との組み合わせとして、エチレン誘導体とヨウ素などが挙げられる。また、ジエンとジエノフィル（ディールスアルダー反応）の組み合わせの場合には、ジエンとジエノフィルはどちらが被覆対象物の表面層組成物1であっても、昇華性物質2であっても良い。ディールスアルダー反応におけるジエンとして反応する化合物の具体例としては、例えば、1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 3-シクロペンタジエン、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 3-シクロペンタジエノンなどを挙げることができ、これらの化合物は昇華性の固体である。これらの化合物の化学構造式を以下に示す。

【0060】

【化7】

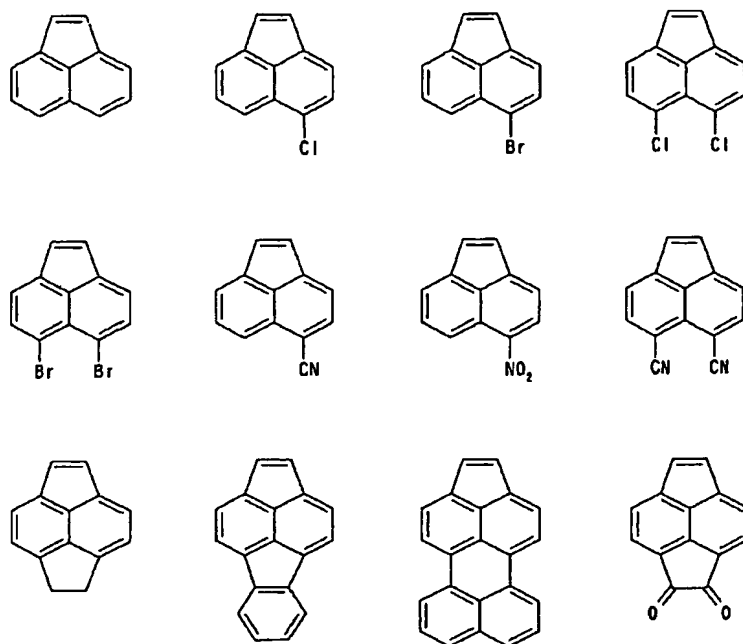


ディールスアルダー反応におけるジエノフィルとして反応する化合物の例としては、例えばアセナフチレンおよびその誘導体を挙げることができ、これらの化合物も昇華性の固体である。固体のジエノフィルの具体例を以下

に化学構造式として例示する。

【0061】

【化8】



〔機能性薄膜〕例えば、被覆対象物の表面層組成物1と昇華性物質2との組み合わせとして、ロイコ色素とフェノール誘導体とを相互作用させることによってサーモクロミック膜を、また3-(N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル)-N-エチルカルバゾールとテトラシアノキノジメタンとを相互作用させることによって光導電性膜を、チオフェンオリゴマーと7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンとを相互作用させることによって導電性膜を、更に3-(N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル)-N-エチルカルバゾールと2,3-ジシアノ-5-ニトロ-1,4-ナフトキノンを相互作用させることによって赤外線吸収膜を、それぞれ作成することができる。

【0062】また、膜に生理活性や薬理活性を付与することもできる。例えば、芳香族化合物残基を有する樹脂（非昇華性）とヨウ素を相互作用させて電荷移動型錯体を形成させ、表面層を改質したものは、抗菌性を発揮する。

【0063】〔表面改質方法〕図1に示すように、一端を封じたガラス管10内に、昇華性物質2と、ガラス基板40の1面に表面層組成物1を形成したものと、を入れる。次いで、図2(A)に示すように、ガラス管10の他端を真空排気装置50に接続して室温下において管内の圧力を減圧する。その後、図2(A)および(B)に示すように、ガラス管10の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて熔融封管して、昇華性物質2と表面層組成物1を両端を封じたガラス封管11内に密閉する。

【0064】次に、図3に示すように、ガラス封管11を恒温槽70内に設置し、ガラス封管11全体に渡って

加熱する。すると、加熱によってガラス封管11内が昇華性物質2の飽和昇華圧状態になるとともに、ガラス基板40上の表面層組成物1と昇華性物質2とが相互作用することにより生成した薄膜が得られる。

【0065】なお、昇華性物質2として選択したものが、昇華しやすい物質である場合には、大気圧状態で該昇華性物質2と表面層組成物1とをガラス封管内に密閉し、飽和昇華圧にし、両者を相互作用させ薄膜を生成させてもよい。

【0066】なお、本発明の表面改質方法の具体例については、実施例にて詳述する。

【0067】

〔実施例〕以下、実施例を示し、更に詳しくこの発明の方法について説明する。

【0068】〔実施例1〕図1に示すように、一端を封じたガラス管10（外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に、昇華性物質2として7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（以下、TCNQと略記する。）の結晶5mgと、ガラス基板40（18mm×6mm×厚さ0.15mm）の1面に、表面層組成物1として、真空蒸着によって銀の薄膜（厚さ100nm）を形成したものと、を入れた。次いで、図2(A)に示すように、ガラス管10の他端を真空排気装置50に接続して室温下において管内の圧力が 10^{-5} Pa以下になるまで排気を行った。その後、図2(A)および(B)に示すように、前記ガラス管10の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて熔融封管して、前記有機化合物および前記銀薄膜を両端を封じたガラス封管11内に密閉した。

【0069】次に、図3に示すように、前記ガラス封管

11を恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体に渡って、150℃に加熱した。前記ガラス封管11を高温槽に入れてから、約15分で、銀薄膜の表面が銀・TCNQ錯体特有の青色に変わった。この時点でガラス基板40の裏側から観察すると、銀薄膜が残留していることが確認された。更に加熱を続けると、約30分で銀薄膜全体が銀・TCNQ錯体の青色結晶に変化した。すなわち、ガラス基板40の裏側から観察しても銀・TCNQ錯体の青色結晶のみが認められた。得られた銀・TCNQ錯体の膜を光学顕微鏡で観察すると微細な針状結晶の集合体であることが判った。微細な針状結晶の隙間をTCNQ蒸気が通過することによって、銀蒸着膜の深部まで改質が進行するものと推測される。また、光学顕微鏡観察においても、光吸収スペクトルの測定においても、過剰のTCNQの存在は観察されなかった。

【0070】以上の観察から明らかなように、銀蒸着膜を150℃でTCNQの飽和昇華圧状態（例えば10-5Pa）に置くことによって、銀蒸着膜の表面から特定の深さまで、深さ方向に均一に、銀・TCNQ錯体へ改質できることが判る。

【0071】〔比較例1〕ガラス基板40（26mm×76mm×厚さ1mm）の1面に真空蒸着により銀の薄膜（厚さ100nm）を形成したものを真空蒸着装置に入れ、基板温度を室温とし、加熱した蒸着源からTCNQを蒸着させたところ、銀・TCNQ錯体による青色が観察されるものの、過剰のTCNQが薄い黄色の結晶として析出してしまった。そこで、次の試みではTCNQが過剰になることを避けるため、TCNQ蒸着源のシャッターを短時間だけ開いたところ、TCNQが不足し、未反応の銀薄膜が所々残留してしまった。すなわち、従来の真空蒸着法では「飽和昇華圧状態」という熱力学的平衡状態を利用できないため、いわゆる「速度論的制御」によってのみ均一性が制御される。従って、均一な機能性薄膜の製造の実現は容易ではない。

【0072】〔実施例2〕図1に示すように、一端を封じたガラス管10（外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に昇華性物質2としてフェノール誘導体の没食子酸プロピルの結晶5mgと、ガラス基板40（18mm×6mm×厚さ0.15mm）の1面に、表面層組成物1として、真空蒸着によってロイコ色素・クリスタルバイオレットラクトンの薄膜（厚さ500nm）を形成したものと、を入れた。次いで、実施例1の場合と同様にして管内の減圧し、前記フェノール誘導体および前記ロイコ色素薄膜を、両端を封じたガラス封管11内に密閉した。

【0073】次に、図3に示すように、前記ガラス封管11を恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体に渡って、80℃に加熱した。加熱によってガラス管内が没食子酸プロピルの飽和昇華圧状態になるとともに、ガラス基板40上のクリスタルバイオレットラクトンの

薄膜はフェノール誘導体との水素結合形成によって改質され、鮮やかな青色を呈した。

【0074】このようにして得られた青色薄膜は、サーモクロミック特性を示した。

【0075】〔実施例3〕被覆対象物の表面層組成物1と相互作用を起こす昇華性物質2が、ヨウ素などのように昇華しやすい場合、実施例1に記載のようにして、真空下、ガラス封管中に密封することが困難になる。そのような場合は、大気圧下、密閉式の容器を用いて本発明の表面改質方法を実施することができる。密閉式の容器としては、例えば、ガラスすり合わせの蓋を設けた容器を用いることができる。被覆対象物の外寸が十数ミリメートル程度の大きさの場合、市販のガラス製秤量瓶（直径、数cm×高さ、数cm）を好適に使用することができる。

【0076】2個のバイレックス（登録商標）ガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）内に昇華性物質2としてTCNQの結晶各々5mgと、非被覆物として、ホウケイ酸ガラスの板（幅10mm、長さ25mm、厚さ1mm）各々1枚と、を入れた。ホウケイ酸ガラスの表面層組成物1は、ホウケイ酸であって、SiOH基部分がTCNQと電荷移動反応を起こすことが知られている。なお、バイレックス（登録商標）ガラスはTCNQとは反応しない。

【0077】次に、前記2個のガラス製秤量瓶を各々恒温槽70内に設置し、前記ガラス製秤量瓶全体に渡って、一方のガラス製秤量瓶を180℃で1時間、他方のガラス製秤量瓶を180℃で2時間に渡って加熱し続けた。加熱し続けると、ホウケイ酸ガラスの表面は徐々にTCNQと電荷移動錯反応を起こすことによって改質され、青色に着色した。得られたホウケイ酸ガラス-TCNQ薄膜の吸収スペクトルを図4に示す。図4において、180℃で1時間加熱した場合の吸収スペクトルを鎖線で、180℃で2時間加熱した場合の吸収スペクトルを実線で示し、比較のためTCNQ単独の吸収スペクトルを1点鎖線で示す。

【0078】〔応用例〕実施例3と同様にして、180℃加熱を5時間行うことによってTCNQにより改質されたホウケイ酸ガラスの片面に、厚さ100μmのポリカーボネート・フィルムおよびカバーガラス（24mm角、厚さ150μm）を真空ホットプレス法で重ね合わせて、断面構成が「TCNQ改質ホウケイ酸ガラス層／ホウケイ酸ガラス層（厚さ約1mm）／TCNQ改質ホウケイ酸ガラス層／ポリカーボネート層／ガラス層（厚さ150μm）」という構成の薄膜光学素子を作成した。次いで、テトラヒドロフランで湿らせた綿棒によって、表面に露出した側のTCNQ改質ホウケイ酸ガラス層をふき取って取り除き、断面構成が「ホウケイ酸ガラス（伝熱層）／TCNQ改質ホウケイ酸ガラス層（光吸収層）／ポリカーボネート層（熱レンズ形成層）／ガラ

ス層」という構成の熱レンズ効果光学素子を作成した。

【0079】この熱レンズ効果光学素子を用い、特開平11-52435号公報に記載の光制御方法の実験を行った。すなわち、集光レンズとして開口数0.65かつ有効開口半径4.03mmの顕微鏡レンズを用いた。また、受光レンズとして開口数0.4の顕微鏡レンズを用いた。制御光としてヘリウム・ネオンレーザー（発振波長633nm）をビームエキスパンダして直径約8mmの平行ガウスビームとして用い、信号光として半導体レーザー（発振波長780nm、連続発振出力3mW）の出射光をビーム整形して直径8mmの平行ガウスビームとして用いた。そして、制御光および信号光を集光レンズにて同軸に集光し、集光レンズの焦点位置にTCNQ改質ホウケイ酸ガラス層が位置するように光学系および薄膜光学素子の位置を微調整した。制御光は光音響素子によって断続光とし、薄膜光学素子のポリカーボネート層に誘起される熱レンズ効果によって信号光が変調される様子を観察した。ただし、制御光および信号光は厚さ150 μ mのガラス層側から入射させた。その結果、本応用例の薄膜光学素子は、制御光のパワー10mW、ビームウエスト（半径0.45 μ m）における光パワー密度約1.5MW/cm²の連続照射に耐えること、また、制御光をデューティー比1:1で断続させたとき、信号光の光応答は5MHz、パルス幅として100ナノ秒まで追従することが確認された。すなわち、本発明のTCNQ改質ホウケイ酸ガラス薄膜は熱レンズ効果を用いた光・光制御素子の光吸収薄膜として極めて高い性能を発揮することが判った。

【0080】〔実施例4〕図1に示すように、一端を封じたガラス管10（外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に昇華性物質2として2,3-ジシアノ-5-ニトロ-1,4-ナフトキノン（以下、DCNNQと略記する。）の結晶5mgと、ガラス基板40（18mm×6mm×厚さ0.15mm）の1面に、表面層組成物1として、スピンコート法により3-（N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾールの薄膜（厚さ100nm）を形成したものと、を入れた。次いで、実施例1の場合と同様にして管内を減圧し、DCNNQ結晶および3-（N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾール薄膜を、両端を封じたガラス封管11内に密閉した。

【0081】次に、図3に示すように、前記ガラス封管11を恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体に渡って、150℃に加熱した。加熱を続けると、3-（N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾール薄膜は徐々にDCNNQと錯体を形成することによって改質され、黒色に着色した。得られた3-（N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル）-N-エチルカルバゾール・2,3-ジシアノ-5-ニトロ-1,4-ナフトキノン錯体薄膜の吸収スペクトルを図5に示

す。

【0082】吸収スペクトルから明らかなように、この薄膜は赤外線吸収膜（吸収極大波長1.1 μ m）として作用する。

【0083】〔実施例5〕ガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）内に昇華性物質2としてヨウ素の結晶5mgと、非被覆物として、ポリカーボネート樹脂のペレット（直径3mm、長さ3mmの円筒型）数個と、を入れた。樹脂ペレットの表面層組成物1は、ポリカーボネートである。

【0084】次に、前記ガラス製秤量瓶を恒温槽70内に設置し、前記ガラス製秤量瓶全体に渡って、150℃に加熱した。加熱を続けると、ポリカーボネートペレットの表面は徐々にヨウ素と電荷移動錯体を形成することによって改質され、鮮やかな赤色に着色した。得られたヨウ素・表面改質ポリカーボネートペレットの断面を図6に示す。図6の挿入目盛において1目盛は10 μ mである。すなわち、ヨウ素はペレットの表面から100 μ m以上の深さまで浸透し、ポリカーボネートと相互作用していることが判った。

【0085】本実施例のヨウ素・表面改質ポリカーボネートペレットの表面層は抗菌機能を発揮し、その作用は数ヶ月に渡って持続することが確認された。

【0086】〔実施例6〕ヒドロキノンと1,4-ベンゾキノンの1:1の組み合わせからなるキンヒドロンは、（1）中性条件で溶解させるとヒドロキノンと1,4-ベンゾキノンの解離してしまうため塗工法による成膜が困難であり、（2）原料ヒドロキノンと1,4-ベンゾキノンの、および、生成物のキンヒドロンそのものが昇華性が高くかつ結晶性が高いため真空蒸着法を適用しづらい、というデリケートな分子化合物である。以下に記載するように、本発明の表面改質方法を用いることで、キンヒドロンを含有したプラスチック薄膜からなる光学薄膜を作成することができる。ここで、プラスチックとしては、ポリメタクリル酸エステル類や、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性の光学用プラスチックを好適に使用することができる。以下、ポリカーボネートを用いた場合について例示する。

【0087】まず、ガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）の底に表面が平滑なガラス円盤（直径30mm、厚さ5mm）を敷き、その上にポリカーボネートの板（縦20mm、横12mm、厚さ1mm）を置いた。その脇に、アルミニウム製皿（直径3mm、深さ2mm）に入れたヒドロキノンの結晶5mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、150℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、150℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部はヒドロキノンの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている。所定時間の後、ガラス製秤量瓶を大気中に取り出し、冷却すると過剰のヒドロキノンはガラス製秤量瓶の蓋およ

び内壁に結晶として析出する。このとき、ガラス製秤量瓶内部のポリカーボネート板はガラス製秤量瓶の壁よりもゆっくり温度降下するため、ポリカーボネート板上にヒドロキノンが析出しない。従って、飽和昇華圧下150℃熱処理によって、ポリカーボネート板の表面層にはヒドロキノンが浸透している。別のガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）の底に表面が平滑なガラス円盤（直径30mm、厚さ5mm）を敷き、その上にヒドロキノンが含浸されたポリカーボネートを表面層組成物とするポリカーボネート板を置いた。その脇に、アルミニウム製皿（直径3mm、深さ2mm）に入れた1, 4-ベンゾキノンの結晶5mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、150℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、150℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部は1, 4-ベンゾキノンの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている。所定時間の後、ガラス製秤量瓶を大気中に取り出し、冷却すると過剰の1, 4-ベンゾキノンはガラス製秤量瓶の蓋および内壁に結晶として析出する。このとき、ガラス製秤量瓶内部のポリカーボネート板はガラス製秤量瓶の壁よりもゆっくり温度降下するため、ポリカーボネート板上に1, 4-ベンゾキノンは析出しない。ヒドロキノンが含浸されたポリカーボネートを表面層組成物とするポリカーボネート板を、1, 4-ベンゾキノンの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている密閉空間に置くことによって、ヒドロキノンと1, 4-ベンゾキノンの相互作用によるキンヒドロンの形成が、ポリカーボネート板の表面層で進行する。すなわち、無色のヒドロキノンと薄い黄色の1, 4-ベンゾキノンの作用によって、褐色のキンヒドロンの生成し、ポリカーボネート板が着色される。このようにして得られた光学薄膜の吸収スペクトルを図7に示す。図7から明らかなように、キンヒドロンの特性吸収帯を除いた領域では透明性の高い光学薄膜を製造することができた。

【0088】ポリメタクリル酸メチルの板（縦20mm、横12mm、厚さ2mm）を用いても、ポリカーボネートの場合と同様に、表面層にキンヒドロンを含有したPMMA板が作成された。吸収スペクトル（図示せず）は図7と類似であった。

【0089】【実施例7】まず、ガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）の底に表面が平滑なガラス円盤（直径30mm、厚さ5mm）を敷き、その上にポリカーボネートの板（縦20mm、横12mm、厚さ1mm）を置いた。その脇に、アルミニウム製皿（直径3mm、深さ2mm）に入れた2, 3-ジシアノ-5-ニトロ-1, 4-ナフトキノ（DCNNQ）の結晶5mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、150℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、150℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部はDCNNQの蒸気によって飽和昇華圧状態にな

っている。所定時間の後、ガラス製秤量瓶を大気中に取り出し、冷却すると過剰のDCNNQはガラス製秤量瓶の蓋および内壁に結晶として析出する。このとき、ガラス製秤量瓶内部のポリカーボネート板はガラス製秤量瓶の壁よりもゆっくり温度降下するため、ポリカーボネート板上にDCNNQは析出しない。従って、飽和昇華圧下150℃熱処理によって、ポリカーボネート板の表面層にはDCNNQが浸透している。別のガラス製秤量瓶（内径35mm、高さ40mmの円筒状）の底に表面が平滑なガラス円盤（直径30mm、厚さ5mm）を敷き、その上に、ヒドロキノンを含浸させたポリカーボネートを表面層組成物とするポリカーボネート板を置いた。その脇に、アルミニウム製皿（直径3mm、深さ2mm）に入れた2, 6-ジメトキシフェノールの結晶5mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、150℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、150℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部は2, 6-ジメトキシフェノールの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている。所定時間の後、ガラス製秤量瓶を大気中に取り出し、冷却すると過剰の2, 6-ジメトキシフェノールはガラス製秤量瓶の蓋および内壁に結晶として析出する。このとき、ガラス製秤量瓶内部のポリカーボネート板はガラス製秤量瓶の壁よりもゆっくり温度降下するため、ポリカーボネート板上に2, 6-ジメトキシフェノールは析出しない。DCNNQを含浸させたポリカーボネートを表面層組成物とするポリカーボネート板を、2, 6-ジメトキシフェノールの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている密閉空間に置くことによって、DCNNQのカルボニル基と2, 6-ジメトキシフェノールのOH基の相互作用による水素結合の形成が、ポリカーボネート板の表面層で進行する。

【0090】【実施例8】ビーカー中のβ-シクロデキストリン飽和水溶液に濾紙片（東洋濾紙製、「5B」、10cm角）を浸し、室温で数日間放置することによって水分を蒸発させ、セルロース繊維の表面層にβ-シクロデキストリンを付着させた。この濾紙片を丸めてガラスすり合わせ蓋付きメスシリンダー（容量100ml、内径27mm、深さ240mm）の中に入れ、更に、ヨウ素の結晶5mgを入れ、すり合わせ蓋を閉め、室温で30分間放置した。セルロース繊維の表面層に付着したβ-シクロデキストリン分子内部の疎水性空間内部にヨウ素蒸気が入り込むことによって、ヨウ素・β-シクロデキストリン・分子化合物が形成され、褐色を呈する。比較のため、β-シクロデキストリンを付着させていない濾紙片を同様に処理しても着色は認められなかった。

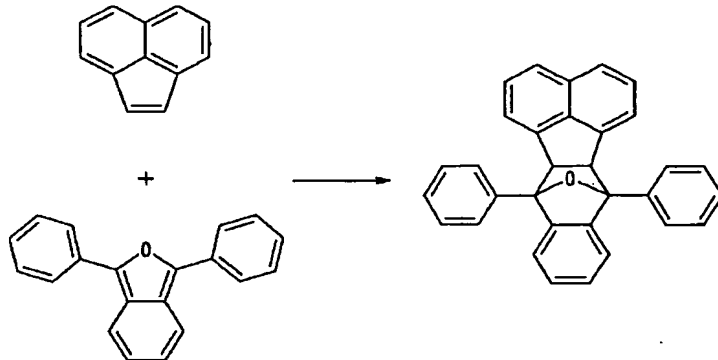
【0091】本実施例のヨウ素・β-シクロデキストリン付着濾紙は抗菌機能を発揮し、その作用は数ヶ月に渡って持続することが確認された。

【0092】【実施例9】シリカゲル微粉末をガラス板の片面に塗工した薄層クロマトプレート（メルク製「

Kieselgel 60」、10cm角)を切断して、幅10mm、長さ25mmの試験片を作成し、これをガラス製秤量瓶(内径35mm、高さ40mmの円筒状)の中に入れた。その脇に、アルミニウム製皿(直径3mm、深さ2mm)に入れた1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン(以下、DPIBFと略記する。)の結晶1mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、150℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、150℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部はDPIBFの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている。150℃で10時間加熱を続けた後、10時間を要して室温まで徐冷した。こうして、ガラス板の一面に塗布されたシリカゲル薄膜中にDPIBFを含浸させた。表面層組成物としてDPIBFを含浸させたシリカゲル層を有するガラス板を別のガラス製秤量瓶へ入れ、その

脇に、アルミニウム製皿(直径3mm、深さ2mm)に入れたアセナフチレンの結晶5mgを置き、ガラス製秤量瓶の蓋を閉じ、80℃に温度調節した送風式乾燥機の中へ入れ、60分間に渡り、80℃で熱処理した。この間、ガラス製秤量瓶の内部はアセナフチレンの蒸気によって飽和昇華圧状態になっている。所定時間の後、ガラス製秤量瓶を大気中に取り出し、冷却すると過剰のアセナフチレンはガラス製秤量瓶の蓋および内壁に結晶として析出する。このとき、ガラス製秤量瓶内部のガラス板はガラス製秤量瓶の壁よりもゆっくり温度降下するため、ガラス板上にアセナフチレンは析出しない。このようにして、ガラス板表面のDPIBF含浸シリカゲル層において、以下に示すDPIBFとアセナフチレンのディールスアルダー反応を進行させることができる。

【化9】



【0093】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の表面層改質方法およびその方法で製造される機能性薄膜によれば、バインダー樹脂および溶剤、あるいは液体状モノマーを使用する湿式法を用いずに機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0094】また、機能性材料の親水性、疎水性に係わらず、機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0095】また、機能性の組成物からなり、その組成が均一で、揮発性の不純物を含まない機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0096】基板表面の表面平滑性を損なわずに、機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0097】基板表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質すること、分子化合物や電荷移動型錯体のようにデリケートな組成物からなる機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0098】複雑な機械的制御なしに、膜厚および/または組成が均一な機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【0099】薄膜の面積の大小に係わらず、均一な膜厚および/または組成を有する機能性薄膜を製造することができ、表面層を改質することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1に記載の表面層改質方法における原材料が載置された表面層改質装置の概略構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の実施例1に記載の表面層改質方法における原材料を密封した際の表面層改質装置の概略構成を示す断面図である。

【図3】 本発明の実施例1に記載の表面層改質方法における飽和昇華圧状態に置くための表面層改質装置の概略構成を示す断面図である。

【図4】 本発明の実施例3の製造方法により得られたホウケイ酸ガラス・TCNQ錯体薄膜の吸収スペクトル(実線および鎖線)、およびTCNQ単独の吸収スペクトル(1点鎖線)を示す図である。

【図5】 本発明の実施例4の製造方法により得られた3-(N,N-ジフェニルヒドラゾノメチル)-N-エチルカルバゾール・5-ニトロ-2,3-ジシアノー-1,4-ナフトキノン錯体薄膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図6】 本発明の実施例5の製造方法により得られたヨウ素によって表面層が改質されたポリカーボネートペ

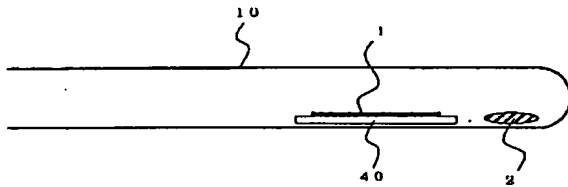
レットの断面図である。

【図7】 実施例6のキンヒドロノ含有光学薄膜の吸収スペクトルを示す図である。

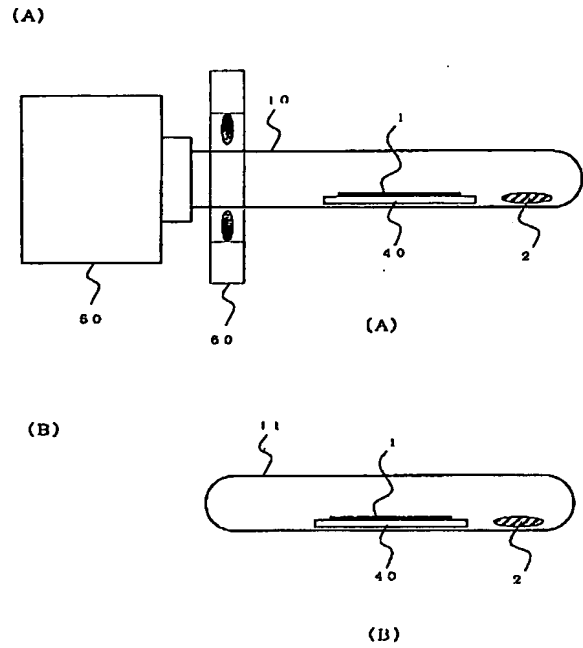
【符号の説明】

1 表面層組成物、2 昇華性物質、10 一端を封じたガラス管、11 両端を封じたガラス管、40 ガラス基板、50 真空排気装置、60 ガラス管封管用バーナー、70 恒温槽。

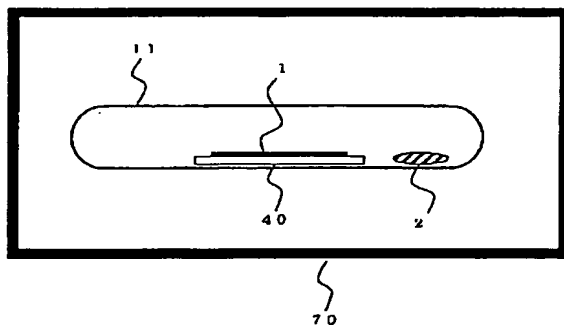
【図1】



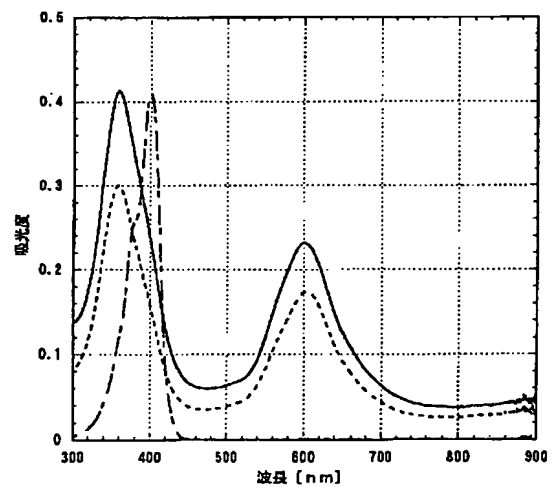
【図2】



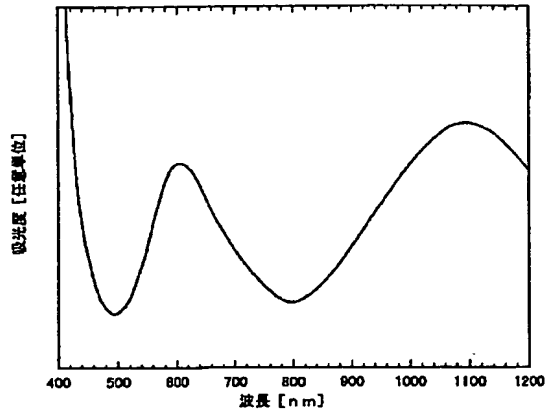
【図3】



【図4】



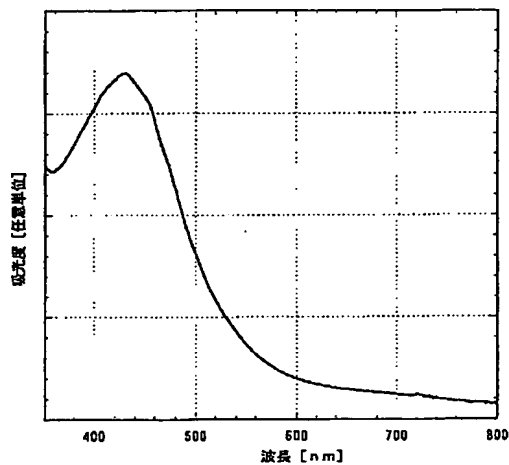
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日(1999. 8. 2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】 表面層組成物をその表面に有する被覆対

象物と前記表面組成物と相互作用を起こす昇華性物質とを閉じられた空間内に置き、前記空間内を前記昇華性物質の飽和昇華圧状態とし、前記昇華性物質蒸気を前記被覆対象物の表面組成物表面に付着させ、更に付着した前記昇華性物質を前記表面層組成物表面から表面層内部に浸透・分散させ、前記表面層組成物と相互作用させる方法によって製造されることを特徴とする機能性薄膜。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

G 0 2 F 1/355

G 1 1 B 7/26

F I

G 0 2 F 1/355

G 1 1 B 7/26

ターマコード(参考)

5 D 1 2 1

- (71)出願人 597007732
平賀 隆
茨城県つくば市春日 1 丁目一番地101棟308
号室
- (71)出願人 597007743
守谷 哲郎
茨城県つくば市東 2 丁目23番地 8 号
- (71)出願人 000004329
日本ビクター株式会社
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目12番
地
- (74)上記 3 名の代理人 100075258
弁理士 吉田 研二 (外 2 名)
- (72)発明者 田中 教雄
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 柳本 宏光
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号
大日精化工業株式会社内
- (72)発明者 平賀 隆
茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内
- (72)発明者 守谷 哲郎
茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技
術院 電子技術総合研究所内
- (72)発明者 陳 啓嬰
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 4 工業技術
院 産業技術融合領域研究所内
- (72)発明者 富永 淳二
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 4 工業技術
院 産業技術融合領域研究所内
- (72)発明者 阿刀田 伸史
茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 4 工業技術
院 産業技術融合領域研究所内
- (72)発明者 上野 一郎
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目12番
地 日本ビクター株式会社内
- (72)発明者 辻田 公二
神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目12番
地 日本ビクター株式会社内
- F ターム(参考) 2H079 DA27
2K002 FA30
4F073 AA14 BA03 BA18 BA19 BA26
BB01 BB02 EA04 EA52 EA56
EA63
4K029 AA09 AA24 BA04 BA62 BC07
BD00 BD09 GA01
4K044 AA06 AA12 AA16 AB01 AB02
AB05 BA20 BA21 BB01 BC09
BC14 CA12 CA24
5D121 AA01 AA02 AA04 EE01 EE17
EE19 GG20 GG28